UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMOCHROMIE UND PHOTOCHROMIE DES DEHYDRODIANTHRONS, XANTHYLENANTHRONS UND DES .DIXANTHYLENS

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

WILHELM ZOLLER

aus Ehingen

1969

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMOCHROMIE UND PHOTOCHROMIE DES DEHYDRODIANTHRONS, XANTHYLENANTHRONS UND DES DIXANTHYLENS

D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Zoller

aus Ehingen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher
1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Kortüm
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Mauser

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Kortüm,

danke ich sehr herzlich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Anregungen, sowie sein stetes Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0116

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. EINLEITUNG 1

B. PROBLEMSTELLUNG 5

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Untersuchungsmethoden

a) Tieftemperaturspektren 8
b) Übersichtsspektren 8
c) Massenspektren 8
d) Infrarotspektren 8
e) Elektronenspinresonanzmessungen 9
f) Bestrahlungsquellen 9

2. Chromatographische Methoden 9

3. Lösungsmittel

a) Dekalin 11
b) Methylcyclohexan 11
c) Isopentan 11
d) Glycerintriacetat 11
e) Cyclohexylacetat 12

4. Präparativer Teil

a) Xanthylenanthron 12
b) Benzoxanthylenanthrone (Allgemeines) 12
c) 1,2-Benzoxanthylenanthron und 3,4-Benzoxanthylenanthron 15
d) Xanthylen-1,2-benzanthron und Xanthylen-3,4-benzanthron 17
e) 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron 20
f) 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen 21
g) 1,1'-Dehydroxanthylenanthron 23
h) 1,1'-Dehydroxanthylen-3,4-benzanthron 27
i) Fluorenylenanthron 27

D. MESSERGEBNISSE

1. Photochromie des Xanthylenanthrons 28

2. Photochromie des 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthrons 35

Seite

3. Photochromie des Dixanthylens 41

4. Zusammenfassung zu D 1.2.3. 41

5. Photochromie der Benzoderivate vom Xanthylenanthron

a) 3,4-Benzoxanthylenanthron 42
b) 1,2-Benzoxanthylenanthron 42
c) Xanthylen-1,2-benzanthron 45
d) Xanthylen-3,4-benzanthron 45
e) Zusammenfassung 5 a),b),c),d) 49

6. Photochromie des 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthrons 50

7. Messungen am Dibiphenylenäthylen 52

8. Untersuchungen am Fluorenylenanthron 52

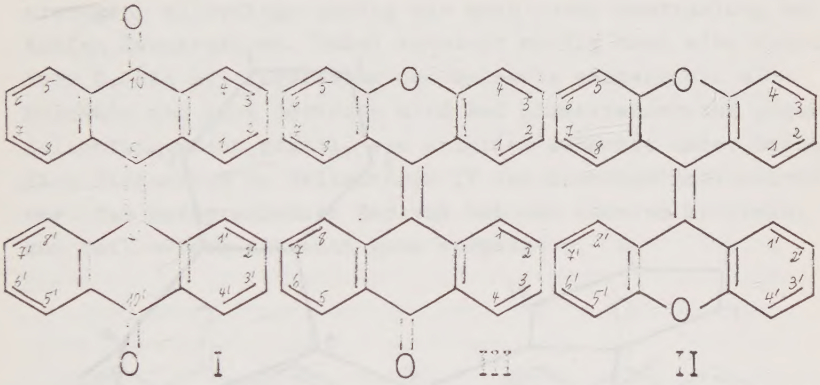
E. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE 57

F. ZUSAMMENFASSUNG 71

G. LITERATURVERZEICHNIS 72

A. EINLEITUNG

Die Thermochromie in Lösung und die Piezochromie im Kristall wurden erstmals von H. Meyer (1) an dem von ihm synthetisierten Dehydrodianthron I beobachtet. Schönberg (2,3) fand später beim Dixanthylen II und beim Xanthylenanthron III dieselben Effekte.



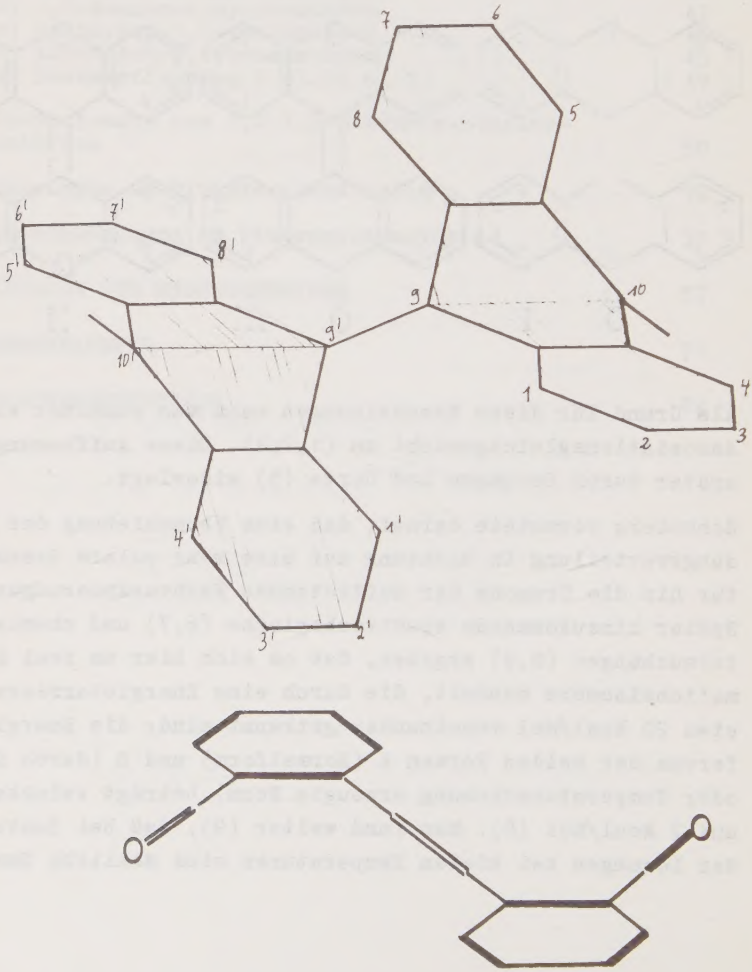
I III II

Als Grund für diese Erscheinungen nahm man zunächst ein Assoziationsgleichgewicht an (1,2,4). Diese Auffassung wurde später durch Bergmann und Corte (5) widerlegt.

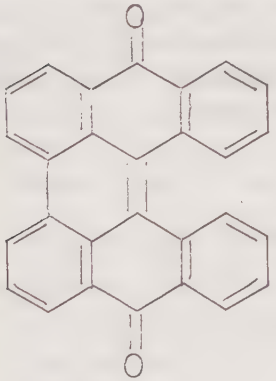
Schönberg vermutete darauf, daß eine Verschiebung der Ladungsverteilung in Richtung auf eine mehr polare Grenzstruktur hin die Ursache der auftretenden Farbveränderungen sei (3). Später hinzukommende spektroskopische (6,7) und chemische Untersuchungen (8,9) ergaben, daß es sich hier um zwei Konformationsisomere handelt, die durch eine Energiebarriere von etwa 20 kcal/Mol voneinander getrennt sind; die Energiedifferenz der beiden Formen A (Normalform) und B (durch Druck oder Temperaturerhöhung erzeugte Form) beträgt zwischen 3,0 und 7 kcal/Mol (8). Man fand weiter (9), daß bei Bestrahlung der Lösungen bei tiefen Temperaturen eine ähnliche Umwandlung

eintrat. In der Folgezeit wurden viele Anstrengungen unternommen, die Natur der Form B zu bestimmen (Zusammenfassungen in 10,11,12), deren Ergebnisse im folgenden kurz geschildert werden sollen.

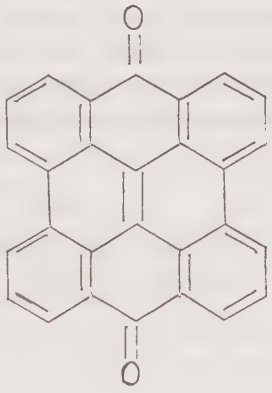
In der im kristallinen Zustand vorliegenden Normalform A haben das Dehydrodianthron I und das Dixanthylen II nach röntgenographischen Strukturuntersuchungen (13,14) eine doppelt gefaltete Struktur nach folgender Skizze:



d.h., die beiden Anthronhälften sind entgegengesetzt dachförmig abgewinkelt. Der Neigungswinkel beträgt beim Dehydrodianthron 40°, bei Dixanthylen ist er etwas größer 43 - 45° (13). Die Form B läßt sich durch thermische Anregung, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und durch Anwendung hoher Drucke erzeugen, sie ist diamagnetisch und durch eine ziemlich hohe Energiebarriere von der Form A getrennt. Auch bei Substituenten in 1,8,1',8'-Stellung läßt sich die Form B erzeugen, allerdings häufig nur noch durch Bestrahlung bei tiefen Temperaturen. Dabei entsteht häufig noch eine dritte Form C, die mit Zersetzung des Moleküls einhergeht. Alle Moleküle und ihre Derivate sind bei Zimmertemperatur gegen Belichtung nicht stabil, sie erleiden zunächst unter Oxydation Ringschluß zu Helianthron IV und Mesonaphthodianthron V, bzw. dem entsprechenden Derivat bei den anderen Molekeln, zum Teil werden sie auch ganz zersetzt.



IV



V

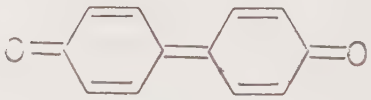
Photochrom sind Moleküle mit den Substituenten >C=O und -O- in 10- beziehungsweise 10'-Stellung, nicht dagegen mit den Gruppen -S- und >N-CH_3 (15).

Folgende Vorstellungen über die Konformation der Form B wurden bisher entwickelt:

1. Form B ist das verdrillte Molekül (10,11,16,17,18,19). Der beobachtete langwellige Elektronenübergang soll durch die gute Konjugationsmöglichkeit in den dann ebenen Anthronhälften bedingt sein. Die weitgehende Verhinderung der Thermochromie durch Substituenten in 1,8,1',8'-Stellung wäre dann leicht durch die zunehmende sterische Hinderung beim Übergang in die verdrillte Form B zu erklären.

2. Form B ist ein instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung des Ringschlusses zwischen 1 und 1' analog dem orangefarbenen Zwischenprodukt, das bei der Dehydrierung des Stilbens zum Phenanthren beobachtet wird (20).

3. Die Form A entspricht einer doppelten Wannenform der beiden mittleren Ringe. Für Form B wurde die doppelte Sesselform vorgeschlagen (21,22). Dies könnte den großen Einfluß der Gruppen in 10- beziehungsweise 10'-Stellung erklären. Die langwellige Absorptionsbande der Form B ist dann durch die zunehmende Konjugation bei der weitgehenden Einebnung der dem Diphenochinon VI entsprechenden Gruppierung im Molekül zu erklären.



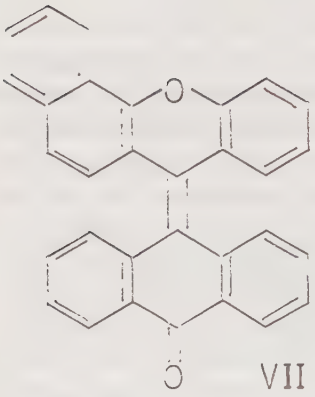
VI

B. PROBLEMSTELLUNG

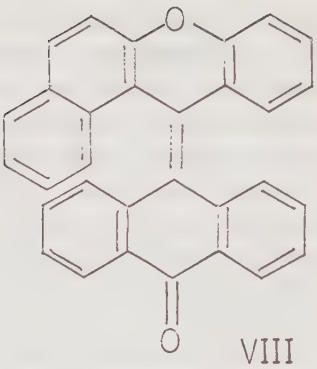
Aus den bisher vorliegenden Messungen und Interpretationen ergibt sich keine eindeutige Aussage über die Natur der Form B und die Natur der Form C. Spektroskopische Messungen wurden zumeist am Dehydrodianthron und seinen Derivaten angestellt. Das Dixanthylen wurde bis vor kurzem nur wenig untersucht (24). In der vorliegenden Arbeit sollten nun an einigen zum Teil erstmals hergestellten Verbindungen durch spektroskopische Messungen weitere Informationen über das Verhalten der Formen B und C gewonnen werden. Besonders interessante Ergebnisse ließ das Verhalten des Xanthylenanthrons und einige seiner Derivate erwarten. Diese stellen eine Art Kombination eines halben Dehydrodianthrons und eines halben Dixanthylens dar. Weiter stand die noch nicht geklärte Form C und das ihr zukommende Spektrum zur Diskussion. Als thermochrom wird in der Literatur auch das Fluorenylenanthron (25) und das Difluorenylen (31) beschrieben. Auffallenderweise tragen sie nicht das sonst immer vorhandene Kennzeichen der "thermochromen Äthylene", die an den beiden Enden der Äthylengruppe liegenden Sechsringe mit zwei Doppelbindungen. Ihre Analogien zu den anderen thermochromen Verbindungen sollten untersucht werden.

Damit ergaben sich für diese Arbeit folgende Aufgaben:

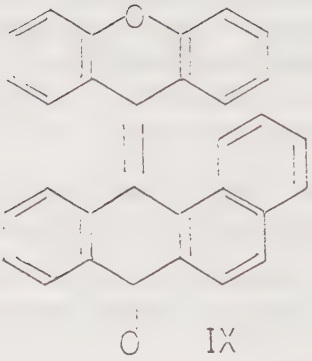
1. Spektroskopische Untersuchungen am Xanthylenanthron
2. Darstellung und Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften folgender Benzoderivate des Xanthylenanthrons
   a) 3,4-Benzoxanthylenanthron VII
   b) 1,2-Benzoxanthylenanthron VIII
   c) Xanthylen-1,2-benzanthron IX
   d) Xanthylen-3,4-benzanthron X



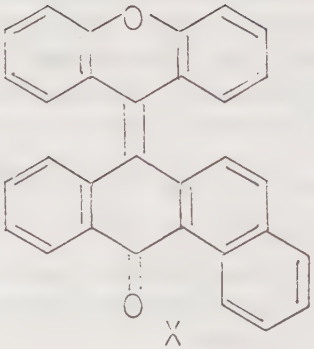
VII



VIII

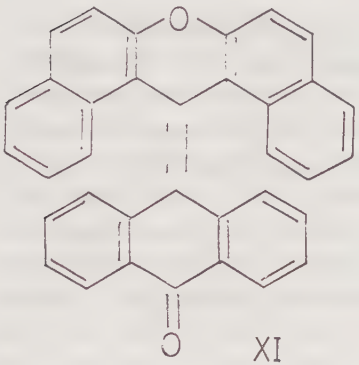


IX

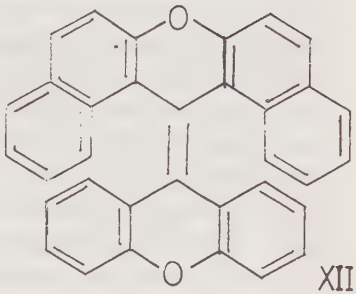


X

3. Darstellung und Untersuchung sterisch sehr stark gehinderter "gekreuzter Äthylene"
   a) 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron XI
   b) 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen XII

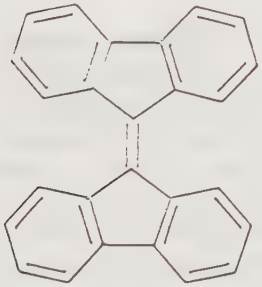


XI

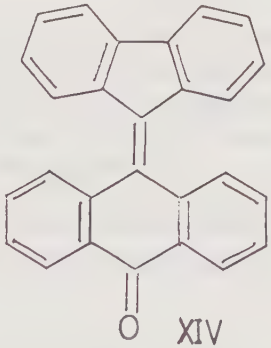


XII

4. Deutung der Form C und ihres Spektrums
5. Untersuchung des Difluorenylens XIII
6. Untersuchung des Fluorenylenanthrons XIV



XIII



XIV

Die Synthesen aller untersuchten Verbindungen wurden in einem Abschnitt zusammengefaßt, da die Methoden einander sehr analog sind.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Untersuchungsmethoden

a) Tieftemperaturspektren:

Für diese Messungen wurde ein Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit einem Prismenmonochromator M4 Q 3 verwendet. Der Empfänger wurde vom Küvettenkasten entfernt und auf einen getrennten Sockel aufgebaut. Als Tieftemperaturküvette wurde die in (26) angegebene Apparatur verwendet. Sie bewährte sich sehr gut für Messungen bis herunter zu 77°K. Allerdings hat sie den Nachteil, daß dabei nicht unter Sauerstoffausschluß gemessen werden kann. Dies erwies sich besonders bei den Untersuchungen zur Form C als hinderlich.

b) Übersichtsspektren:

Sie wurden mit dem registrierenden Spektralphotometer DK-2 von Beckmann aufgenommen; ebenso wurde die Durchlässigkeit der verwendeten Lösungsmittel auf diese Weise geprüft.

c) Massenspektren:

Die Massenspektren der dargestellten Substanzen wurden im Chemischen Institut der Universität Tübingen mit einem Massenspektrometer MS 9 (AEI, Manchester) aufgenommen.[+)] Die Anregungsenergie betrug 70 eV, die Beschleunigungsspannung 8 kV, die Temperatur lag zwischen 170 und 210°C.

d) IR-Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Infrarotspektrometer Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen.

[+)] Für die Aufnahme der Massenspektren und die Unterstützung bei der Interpretation danke ich Herrn Dr.J.Heiss und Fräulein U.Krahmer.

e) Elektronenspinresonanzmessungen wurden ebenfalls im Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen gemacht.[+] Der Radikalgehalt wurde durch Vergleich mit Diphenylpikrylhydrazyl als Standard ermittelt.

f Bestrahlungsquellen:

In der Regel wurde ein Hochdruckquecksilberbrenner St 40 (Hanau) mit einem UG-2 Farbfilter verwendet. Dabei wurde hauptsächlich mit den Quecksilberlinien bei 366 nm und 404 nm bestrahlt. Wenn größere Intensitäten notwendig waren, verwendete ich eine 450 W Xenonhochdrucklampe XBO 450 von Osram.[++] Zur Einstrahlung mit verschiedenen Wellenlängen wurde hier ein Zeiss-Monochromator M 4 Q II zwischen Lampe und Küvette eingebaut. Die spektrale Reinheit des so eingestrahlten Lichtes wurde nach Abbildung 1 nachgeprüft. Dabei war zu beachten, daß die Spaltbreite des zweiten Monochromators wesentlich kleiner war als die des ersten Monochromators. Das ist bei der hohen Intensität der Xenonlampe leicht zu erreichen. Abbildung 2 zeigt die so bestimmten Halbwertsbreiten als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge für drei verschiedene Spaltbreiten.

2. Chromatographie

Die untersuchten Substanzen sind meist sehr empfindlich gegen Tageslicht. Sie wurden daher kurz vor der spektroskopi-

---

[+] Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Bayer, dem Vorstand der Abteilung für organische Chemie der Universität Tübingen für die freundliche Genehmigung. Herrn Dr.W.König möchte ich für die Aufnahme und Auswertung des ESR-Spektrums danken.

[++] Herrn Dr.H.Rau danke ich für Überlassung der Lampe und viele wertvolle Anregungen.

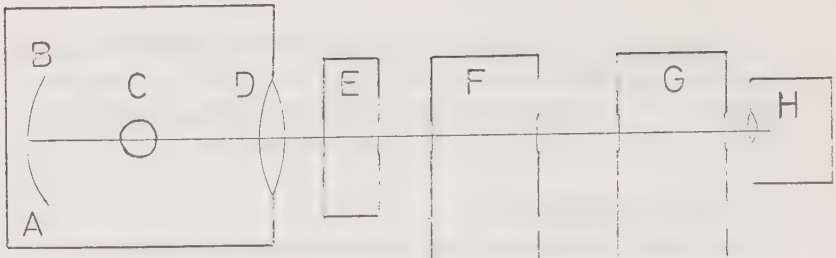


Abbildung 1:

A Lampengehäuse; B Hohlspiegel;
C Xenonlampe; D Kondensorlinse;
E Wasserfilter; F 1.Monochromator;
G 2.Monochromator; H Empfänger

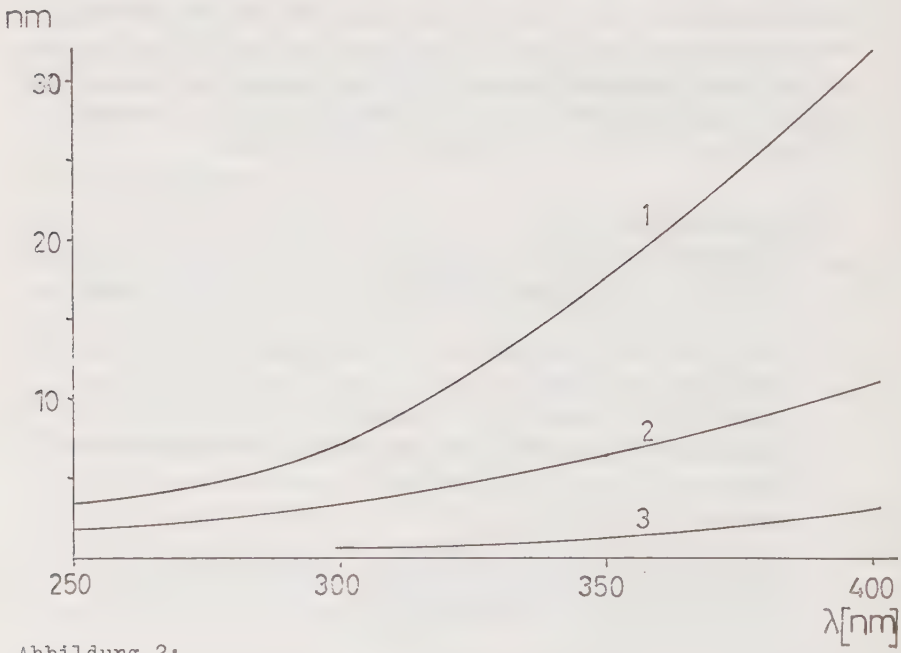


Abbildung 2:

Halbwertsbreite des eingestrahlten Lichtes
Spaltbreite des 1.Monochromators 1,0 mm: Kurve 1; 0,5 mm: Kurve 2
0,1 mm: Kurve 3.

schen Untersuchung mehrfach gereinigt. Da die Dünnschichtchromatographie bei Substanzmengen von 2 - 3 mg, die zu einer Messung notwendig waren, keine guten Trennungen mehr ermöglichte, wurden die Platten mit einer bis zu 2 mm dicken Schicht versehen. Dazu wurden je sechs Platten in einen Gießrahmen gelegt und mit einer Aufschlämmung von 180 g Kieselgel H (Merck Nr. 7736) in 800 ml Wasser begossen. Die Platten wurden bei 60°C angetrocknet und bei 140°C aktiviert. Als Laufmittel verwendete ich Benzol und Benzol-Cyclohexan-Gemische.

3. Lösungsmittel

a) Dekalin

Das verwendete Dekalin (Merck Nr. 3100) wurde zwei Tage mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann im Wasserstrahlvakuum zweimal fraktioniert destilliert. Dabei wurde jeweils das erste und das letzte Viertel verworfen. Darauf wurde das Lösungsmittel durch eine 30 cm lange Säule von Aluminiumoxyd aktiv neutral (Merck Nr. 1077) filtriert, das zuvor sechs Stunden bei 600°C geglüht wurde.

b) Methylcyclohexan (Ega-Chemie Steinheim) wurde 12 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach der Destillation wurde es wie oben das Dekalin chromatographisch nachgereinigt.

c) Isopentan (Ega-Chemie Steinheim) wurde nur über Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Es war dann genügend durchlässig.

d) Glycerintriacetat

Dieses Lösungsmittel hat einen Schmelzpunkt von +3°C. Das eingesetzte Glycerintriacetat (Ega-Chemie Steinheim) konnte nach einiger Mühe in einem Kryostaten bei -20°C zur Kristallisation gebracht werden. Darauf wurde es zwischen 0°C und

-80°C mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Anschließend wurde es bei 2 Torr fraktioniert destilliert.

e) Cyclohexylacetat

Dieser Ester (Ega-Chemie Steinheim) wurde zweimal im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Jeweils das erste und das letzte Viertel wurden verworfen. Danach war das Lösungsmittel genügend rein.

Abbildung 3 zeigt die Durchlässigkeiten aller für die spektroskopischen Messungen verwendeten Lösungsmittel.

4. Präparativer Teil

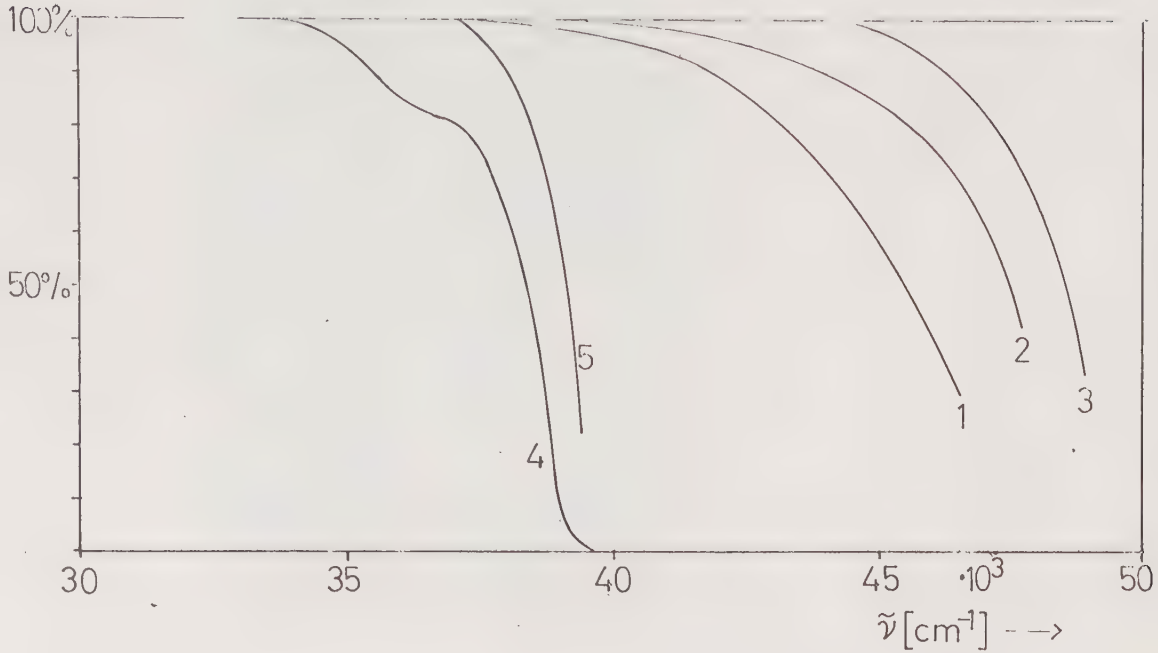
a) Herstellung des Xanthylenanthrons:

Nach der Vorschrift von Schönberg (3) wurden 10 g Xanthon (Ega-Chemie) mit 50 ml Thionylchlorid 12 Std am Rückfluß gekocht. Darauf wurde das Thionylchlorid abgezogen und der Rückstand in trockenem Xylol gelöst (40 ml). Zu der kochenden Lösung wurde eine Lösung von 10 g Anthron in 30 ml Xylol tropfenweise zugegeben. Es entwickelte sich sofort HCl-Gas. Nach 12-stündigem Kochen war die HCl-Entwicklung beendet. Beim Erkalten fiel ein gelbgrüner Niederschlag aus. Die Substanz wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd basisch, Aktivitätsstufe II - III, gereinigt. Laufmittel Benzol; Schmelzpunkt 302°C.

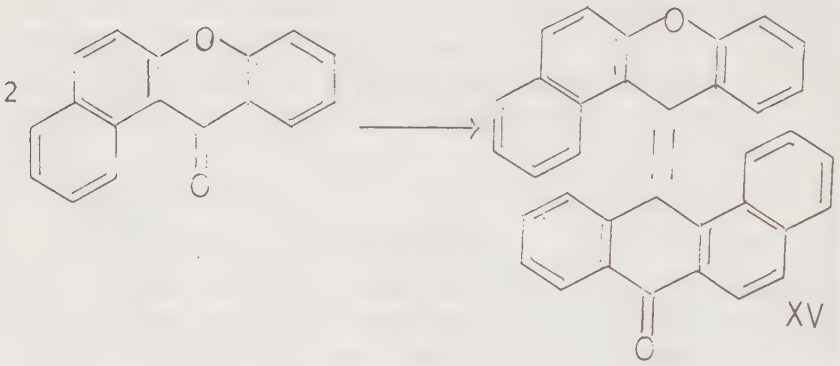
b) Darstellung der Benzoxanthylenanthrone:

Die obige Reaktion verläuft nur bei unsubstituierten Xanthonen und Anthronen mit guter Ausbeute. Sterisch stark gehinderte Xanthylenanthrone ließen sich damit nicht gewinnen. Das Verfahren konnte aber durch Zugabe basischer Kondensationsmittel so weit verbessert werden, daß die Darstellung auch sterisch sehr stark gehinderter Verbindungen wie des 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthrons möglich wurde. Außerdem gelang es dadurch auch, Derivate des Dixanthylens

Abbildung 3: Spektrale Durchlässigkeit der verwendeten Lösungsmittel
Methylcyclohexan: 1, Isopentan: 2, Dekalin: 3, Cyclohexylacetat: 4,
Glycerintriacetat: 5.



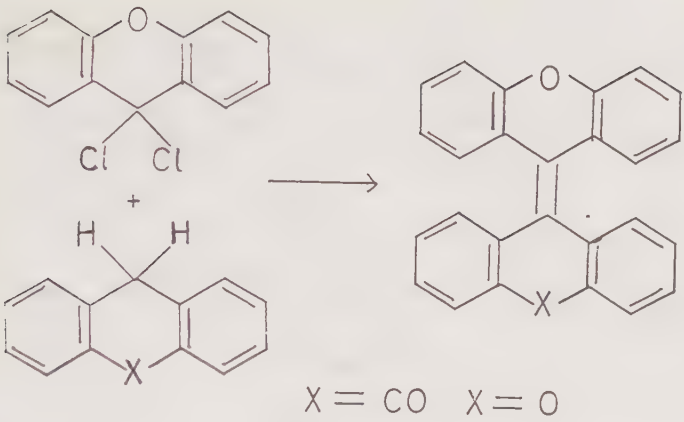
wie das 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen XII zu synthetisieren. Sämtliche bisher gefundenen Darstellungsweisen für das Dixanthylen und seiner Derivate benutzten Dimerisierungen der entsprechenden Xanthonderivate nach dem folgenden Beispiel:



XV

Dabei können nur symmetrisch substituierte Dixanthylene hergestellt werden. Beim Einsetzen eines Gemisches verschieden substituierter Xanthone muß man nachträglich die verschiedenen entstehenden Isomeren voneinander trennen. Offen bleibt auch hier, ob jeweils nur die Transverbindung entsteht, oder auch Cisverbindungen. Die Verbindungen sind photochrom, sogar auch das 1,2;7',8'-Dibenzodixanthylen XV. Die Cisverbindung würde gegen Verdrillung keine größere sterische Hinderung zeigen als das unsubstituierte Dixanthylen. Deswegen erschien es von Interesse, das 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen XI zu synthetisieren, das einer Verdrillung sehr großen Widerstand entgegensetzen dürfte.

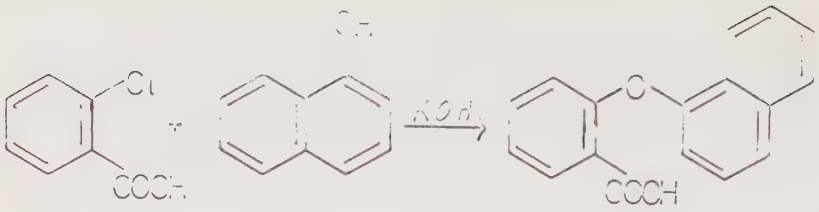
Die Reaktion lief in allen Fällen ab bei Anwendung der nachstehenden allgemeinen Vorschrift:

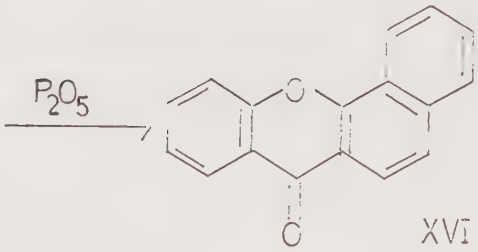


Zu der Lösung des entsprechenden Xanthens in Xylol gibt man auf 10 ml Lösung 1 ml Piperidin. In diese kochende Lösung läßt man die Lösung des entsprechenden Xanthondichlorids unter kräftigem Rühren langsam zutropfen. Sofort nach Beendigung der Zugabe wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in möglichst wenig heißem Benzol aufgenommen. Dann wird das Produkt über eine Säule mit Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe II - III, chromatographisch gereinigt (Laufmittel Benzol).

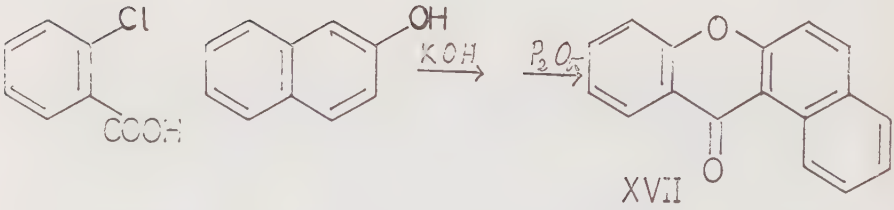
c) 3,4-Benzoxanthylenanthron VII und 1,2-Benzoxanthylenanthron VIII

Die als Ausgangsprodukte benötigten Benzoxanthone wurden entsprechend folgendem Schema nach einer Vorschrift (29) hergestellt:



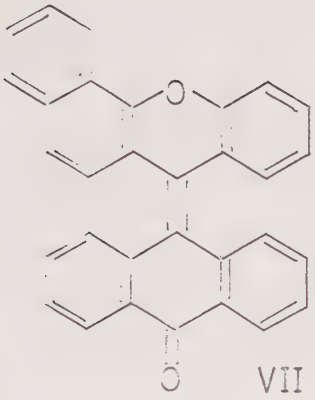


XVI

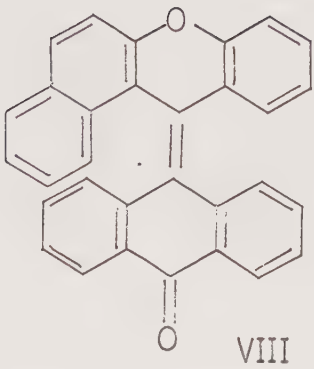


XVII

Die Ausbeuten waren nicht hoch (kaum über 20 %). Die Benzoxanthylenanthrone wurden nach der Vorschrift auf Seite 15 hergestellt. Beim 3,4-Benzoxanthylenanthron VII war die



VII



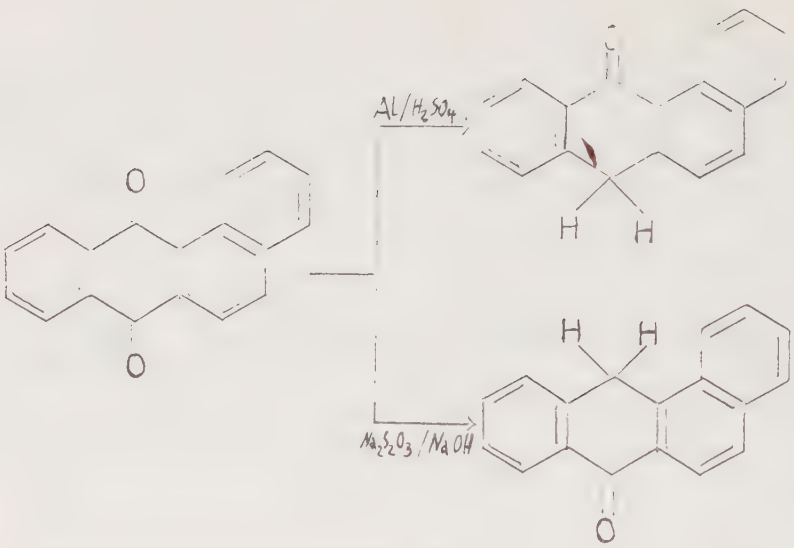
VIII

Ausbeute nur etwa 10 %. Nach säulenchromatographischer Trennung (Säule: 25 cm Aluminiumoxyd basisch, Aktivität II - III; Laufmittel: Benzol) erhielt ich citronengelbe Kristalle. Das Massenspektrum ergab Molekulargewicht 422 und die entsprechenden Bruchstücke (Abb.4, S.19). Die Substanz ist äußerst lichtempfindlich.

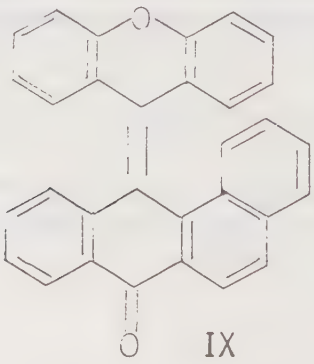
Beim 1,2-Benzoxanthylenanthron VIII war die Ausbeute mit 42 % wesentlich besser. Es ist stabiler als das 3,4-Benzoxanthylenanthron und erleidet beim Aufarbeiten keine so große Zersetzung. Erwartungsgemäß ergibt die Substanz angenähert dasselbe Massenspektrum wie das 3,4-Benzoxanthylenanthron.

d) Xanthylen-1,2-benzanthron IX und Xanthylen-3,4-benzanthron X

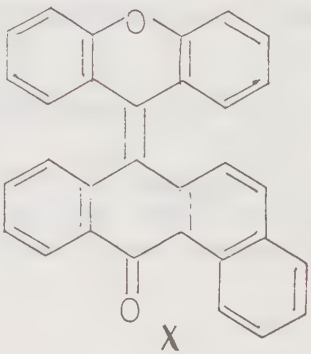
Die als Ausgangsprodukte benötigten Benzanthrone wurden nach Theilacker und Kortüm (27) hergestellt gemäß dem umseitig angegebenen Reaktionsschema:



Aus dem 1,2-Benzanthron bildet sich nach der oben angegebenen Verfahrensweise in etwa 80 %iger Ausbeute das blaßgelbe Xanthylen-1,2-benzanthron IX. Die Verbindung ist gegen Belichtung verhältnismäßig stabil und konnte bei Tageslicht ohne wesentliche Zersetzung umkristallisiert werden. Auch diese Verbindung wurde durch das Massenspektrum identifiziert (Abb. 5).



IX



X

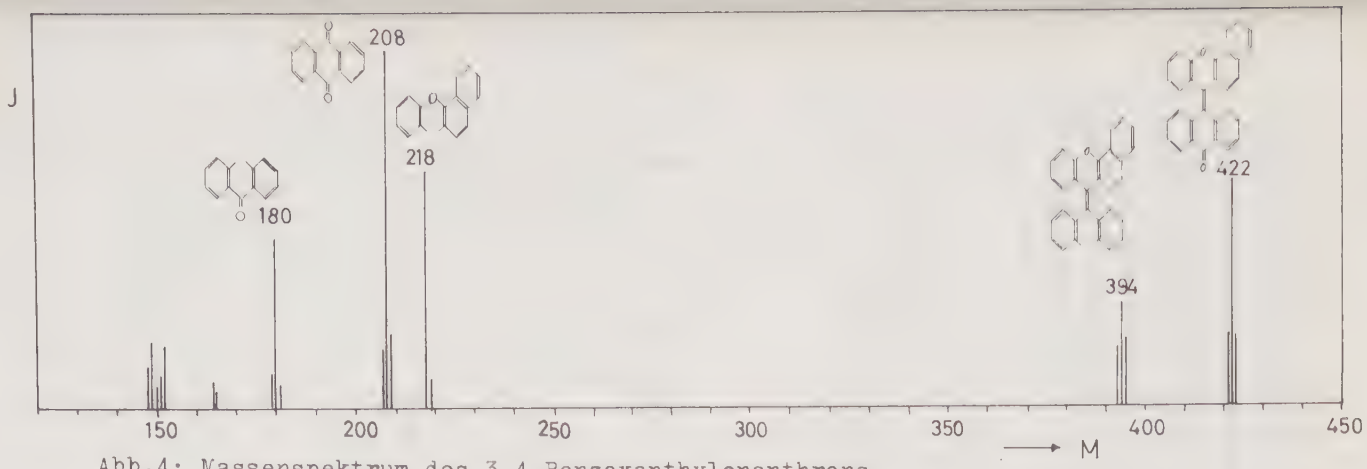


Abb.4: Massenspektrum des 3,4-Benzoxanthylenanthrons

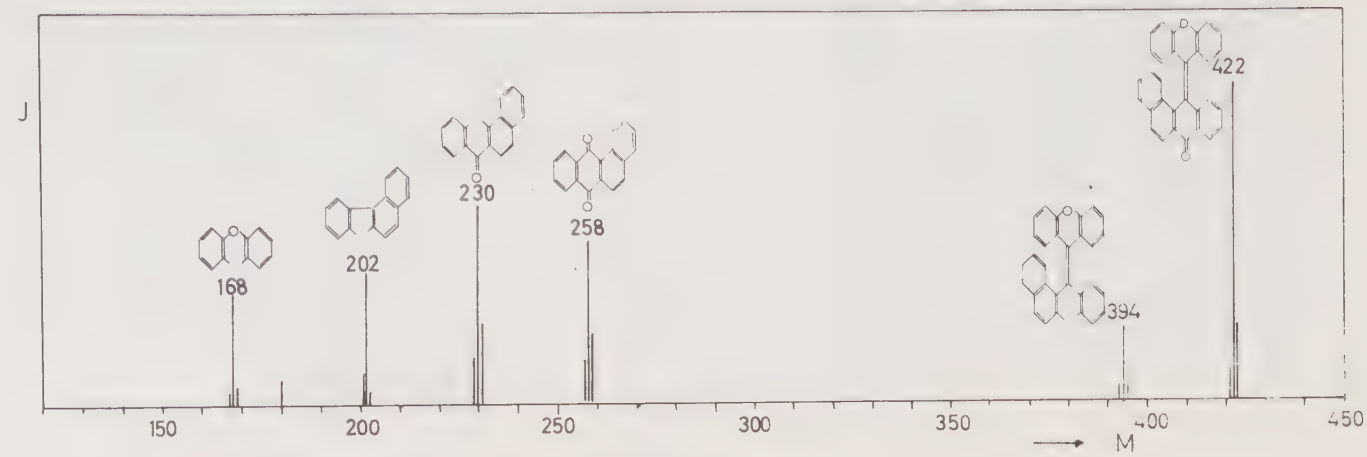
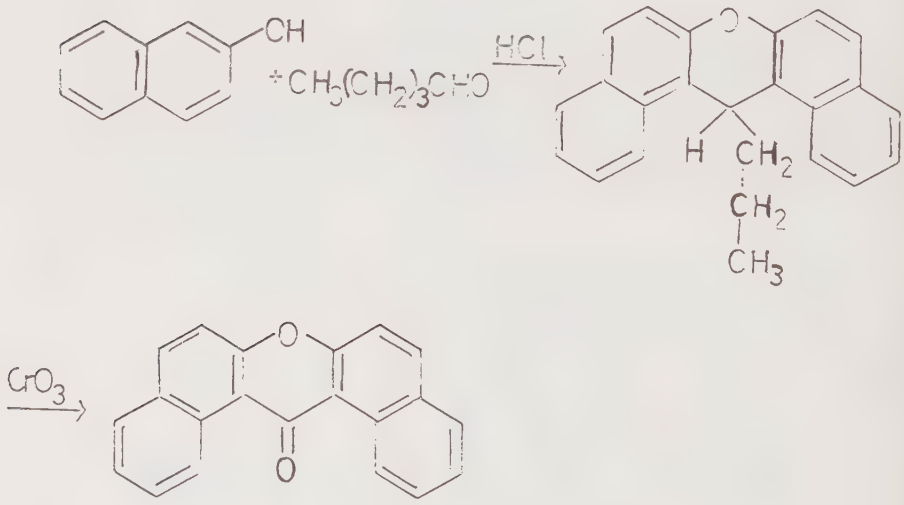


Abb.5: Massenspektrum des Xanthylen-1,2-benzanthrons

Bei der Darstellung des Xanthylen-3,4-benzanthrons X erhielt ich zwei Produkte. Eines in 55 % Ausbeute, das dem Xanthylen-3,4-benzanthron entspricht. Es zeigte auch im IR-Spektrum die zu erwartenden Absorptionsbanden. Außerdem ist diese Verbindung photochrom. Das zweite Produkt hatte nach dem Massenspektrum ein Molekulargewicht von 456, es ist nicht photochrom, auch zeigt sein IR-Spektrum keine einer Carbonylgruppe entsprechende Absorptionsbande. Dieses Nebenprodukt wurde nicht weiter untersucht.

e) 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron XI:

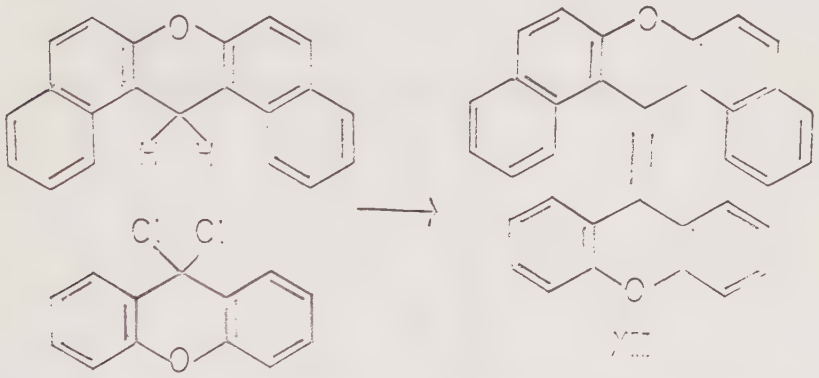
Die Herstellung des als Vorprodukt notwendigen 1,2;7,8-Dibenzoxanthons gelang nach einer Vorschrift von Buu-Hoi (28) entsprechend folgendem Reaktionsschema:



Daraus ließ sich das 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron überraschend leicht herstellen. Ausbeute 70 %; blaßgelbe Kristalle; die Lösungen zersetzen sich am Licht sehr leicht. Massenspektroskopisch wurde das Molekulargewicht 472 und die entsprechenden Bruchstücke nachgewiesen (Abb.6, S.22).

f) 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen XII:

Ich versuchte, die Verbindung auf folgendem Wege herzustellen:



Das 1,2;7,8-Dibenzoxanthen läßt sich nach (29) leicht gewinnen. Die Reaktion zum 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen ging nach der auf Seite 15 angegebenen Vorschrift sehr schlecht. Es entstand neben der gesuchten Verbindung viel Dixanthylen, das auf Grund seiner ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften nur sehr schwer abgetrennt werden konnte. Es gelang, eine sehr kleine Menge des 1,2;7,8-Dibenzodixanthylens zu isolieren und die Konstitution massenspektroskopisch nachzuweisen (Abb.7, S.22)

Beim trockenen Erhitzen von Xanthondichlorid mit 1,2;7,8-Dibenzoxanthen entsteht bei etwa 300°C unter starker HCl-Entwicklung eine tiefblaue Verbindung, die aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert werden konnte. Die erhaltenen blauen

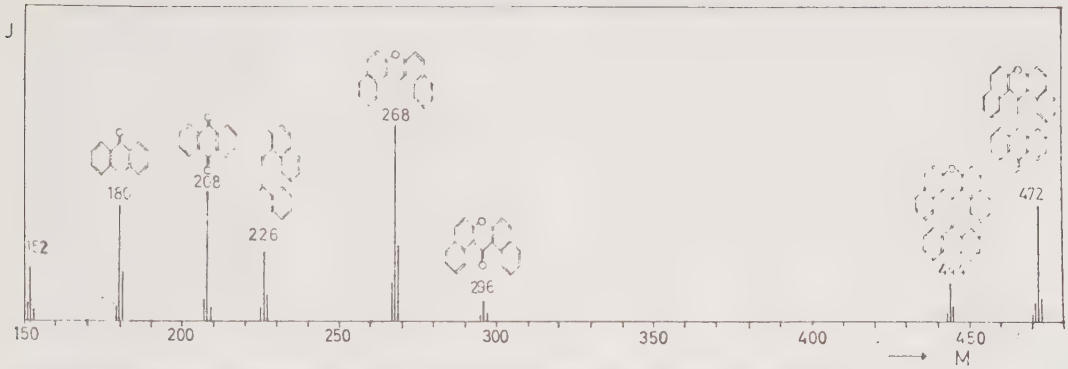


Abb.6: Massenspektrum des 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthrons

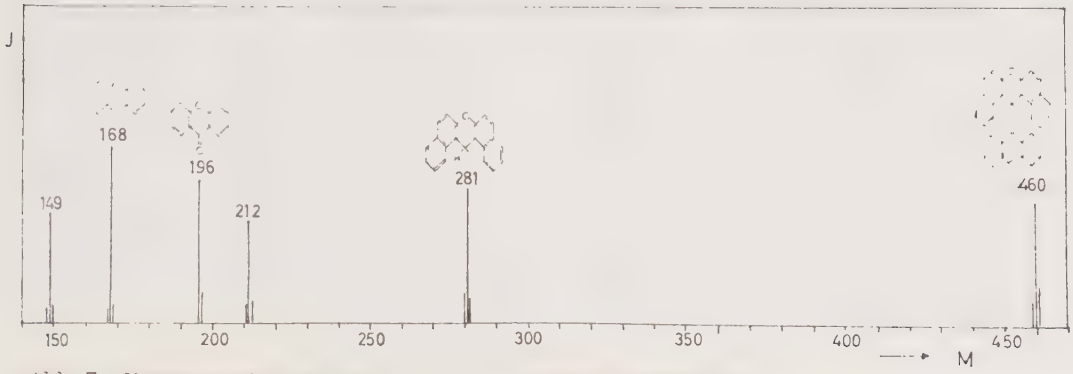
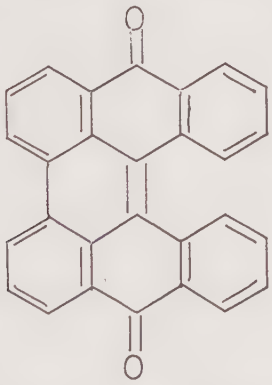


Abb.7: Massenspektrum des 1,2;7,8-Dibenzodixanthylens

Kristalle sind gegen Temperaturen bis 400°C beständig. Das Massenspektrum (Abb.8) aufgenommen bei 330°C zeigt Bruchstücke mit den Molekulargewichten 181, 281, 462, 561. Die Substanz zeigt ein ESR-Signal mit g = 2,0025 ± 0,0005. Die Spinkonzentration wurde durch Vergleich mit Diphenylpikrylhydrazyl abgeschätzt. Ich erhielt $3 \cdot 10^{18}$ Spins/g, das würde bei einem Molekulargewicht 460 $1{,}4 \cdot 10^{21}$ Spins/Mol entsprechen. Das UV-Spektrum ist dem Spektrum der photochromen Form des Dixanthylens ziemlich ähnlich (Abb.9). Das Infrarotspektrum zeigt verwaschene breite Banden, aber dennoch deutlich die für das 1,2;7,8-Dibenzodixanthylen XII zu erwartenden Gruppenabsorptionen (Abb.10).

g) 1,1'-Dehydroxanthylenanthron (Oxapenenon):



IV

Diese Verbindung wurde nach Schönberg (3) hergestellt. Die für das UV-Spektrum benötigte Menge wurde dünnschichtchromatographisch gereinigt.

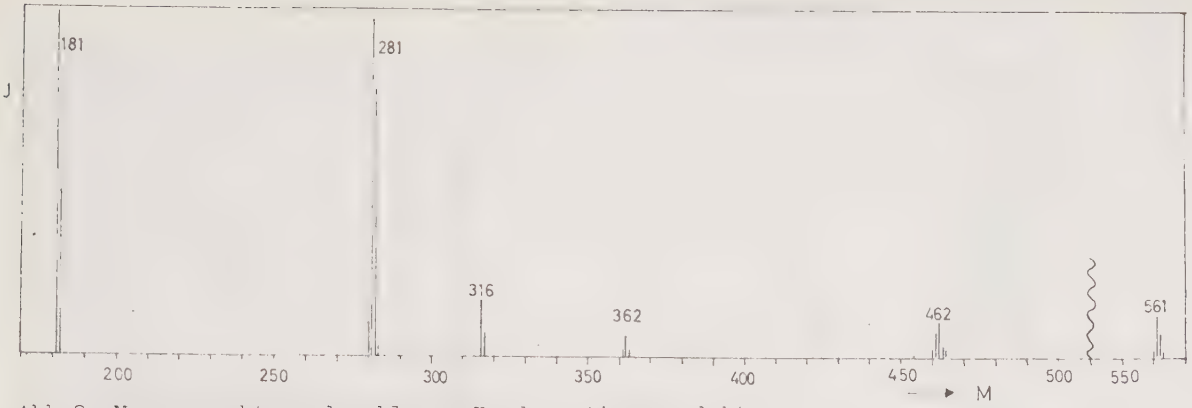


Abb.8: Massenspektrum des blauen Kondensationsproduktes

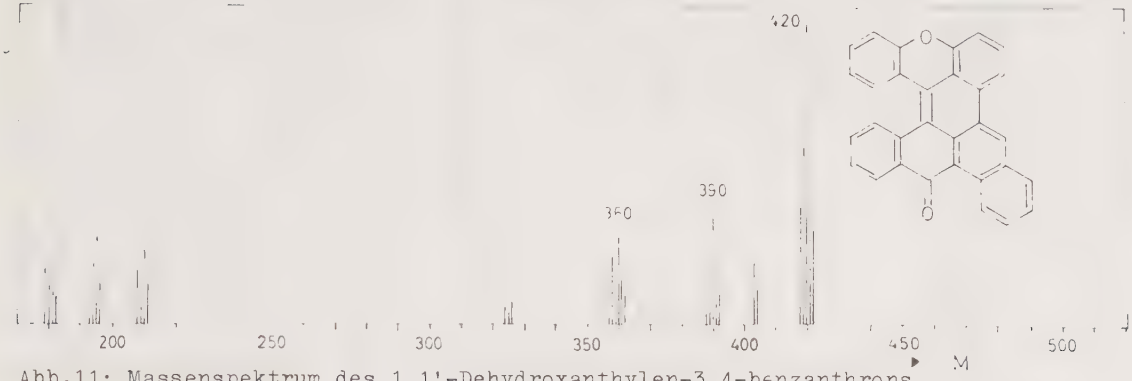


Abb.11: Massenspektrum des 1,1'-Dehydroxanthylen-3,4-benzanthrons

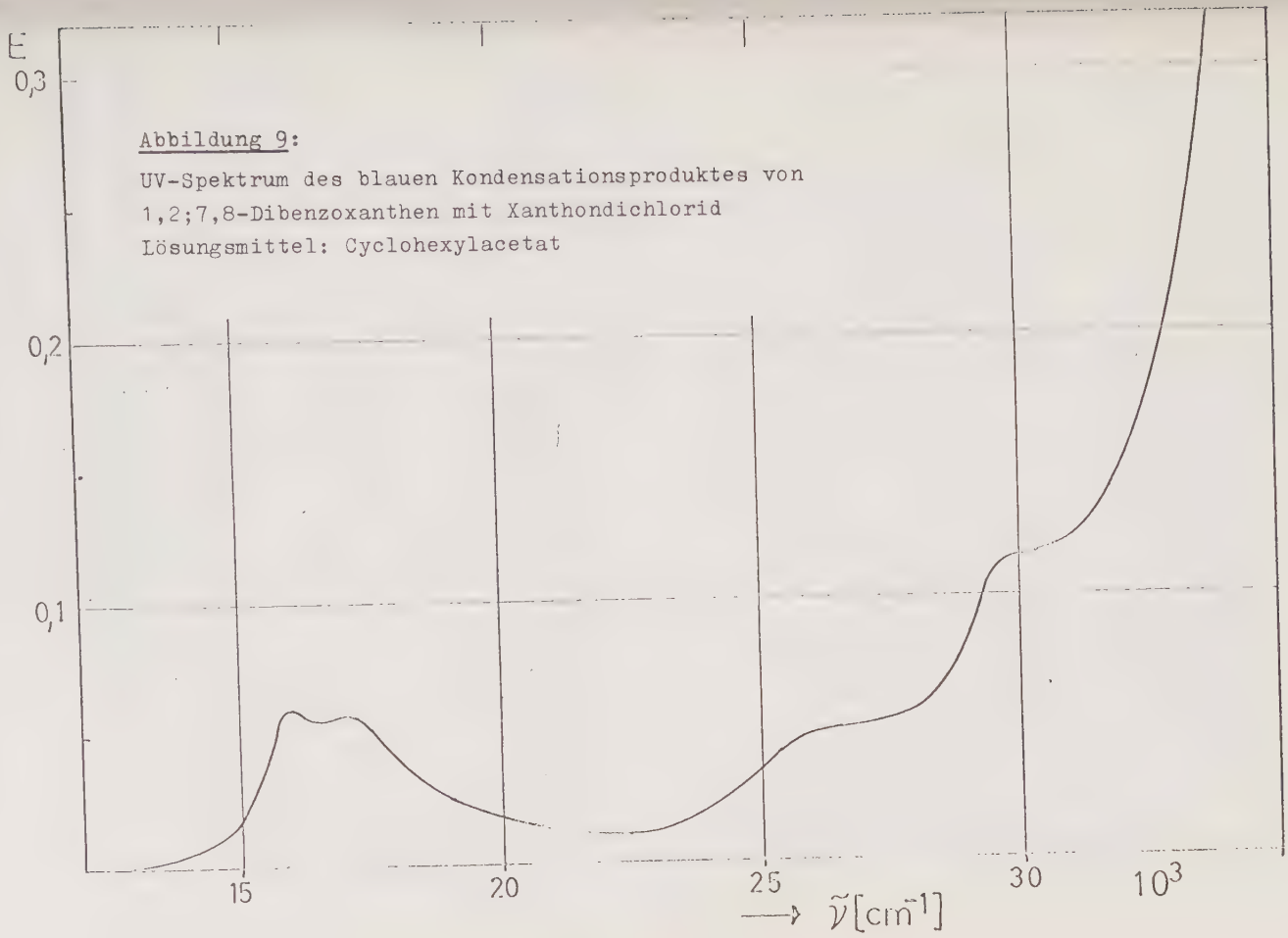


Abbildung 9:

UV-Spektrum des blauen Kondensationsproduktes von 1,2;7,8-Dibenzoxanthen mit Xanthondichlorid
Lösungsmittel: Cyclohexylacetat

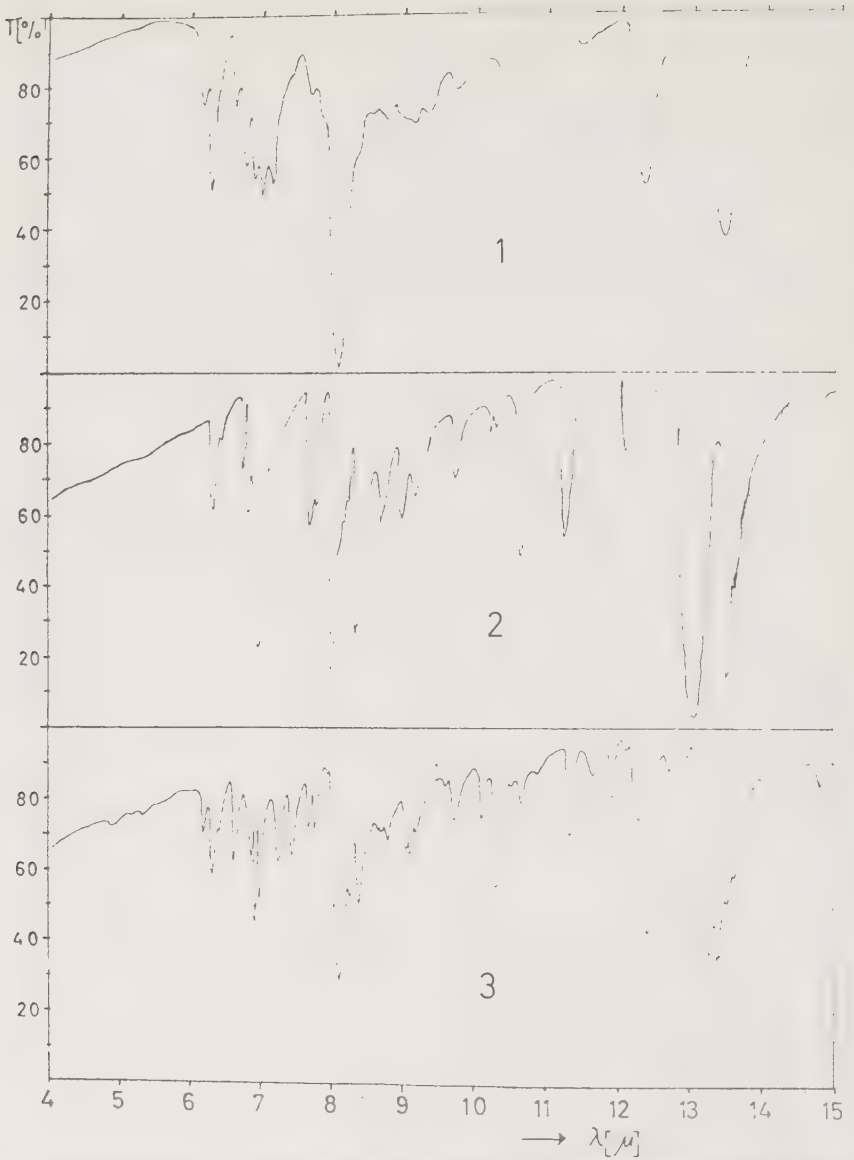
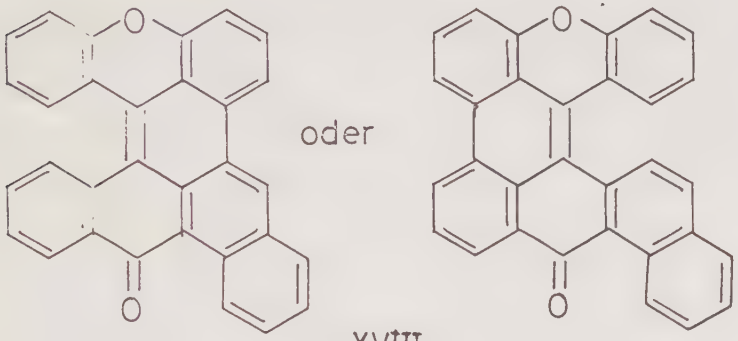


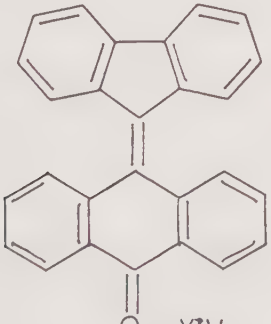
Abbildung 10: IR-Spektrum des blauen Kondensationsproduktes 1
IR-Spektrum des Dixanthylens 2
IR-Spektrum des 1,2;7',8'-Dibenzodixanthylens 3

h) Das 1,1'-Dehydroxanthylen-3,4-benzanthron XVIII
wurde analog dem 1,1'-Dehydroxanthylenanthron hergestellt. Die Reaktion geht bei dieser Verbindung wesentlich langsamer. Rote Kristalle; Schmelzpunkt 297°C; Massenspektrum Abb.11, S.24.



XVIII

i) Fluorenylenanthron XIV
wurde nach Ismail (25) hergestellt. Die Trennung des Fluorenylenanthrons von den dabei ebenfalls entstehenden Verbindungen Difluorenylen und Dehydrodianthron konnte chromatographisch durchgeführt werden.

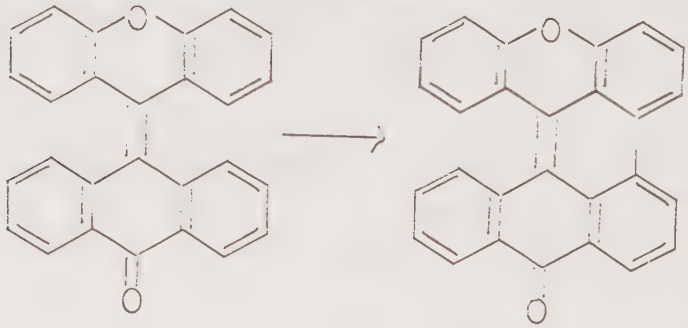


XIV

D. MESSERGEBNISSE

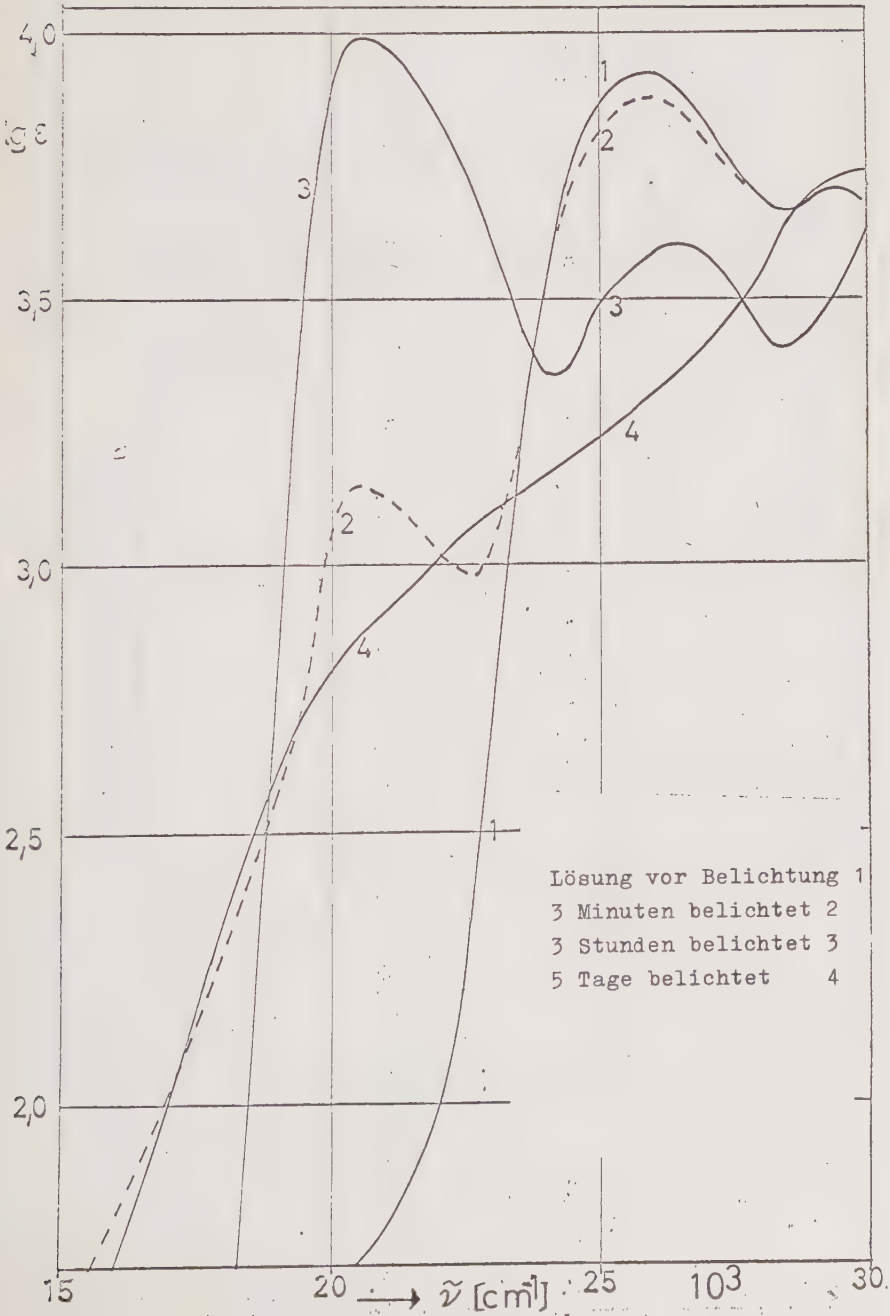
1. Photochromie des Xanthylenanthrons:

Bestrahlt man eine Lösung von Xanthylenanthron bei Zimmertemperatur unter Sauerstoffausschluß, so tritt eine irreversible Reaktion ein. Im Spektrum beobachtet man eine neue Absorptionsbande bei 20 700 cm^{-1} (Abb.12). Diese Bande kann man dem Oxapenenon zuordnen, das aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurde. Sein Spektrum ist in Abbildung 13 angegeben. Bei längerer Belichtung zersetzt sich auch das Oxapenenon; man beobachtet dann einen Rückgang der Absorption im ganzen sichtbaren Spektralbereich. Diese weitere Zersetzung beruht wahrscheinlich auf einer Spaltung der zentralen Doppelbindung, durch die das Konjugationssystem des Oxapenenons zerstört wird.



Bestrahlt man Lösungen von Xanthylenanthron bei tiefen Temperaturen, so färbt sich die Lösung tiefgrün. Der Vorgang ist reversibel. In Abbildung 14 werden die dabei beobachteten Änderungen des Absorptionsspektrums bei einer Lösung in Cyclohexylacetat bei -110°C, in Abbildung 15 in dem unpolaren Kohlenwasserstoffgemisch Methylcyclohexan/Isopentan 1:3 bei -180°C gezeigt. Man beobachtet ein völliges Verschwinden des ursprünglichen Spektrums. In Cyclohexylacetat liegen

Abbildung 12:
Xanthylenanthron in Glycerintriacetat
Zersetzung im diffusen Tageslicht



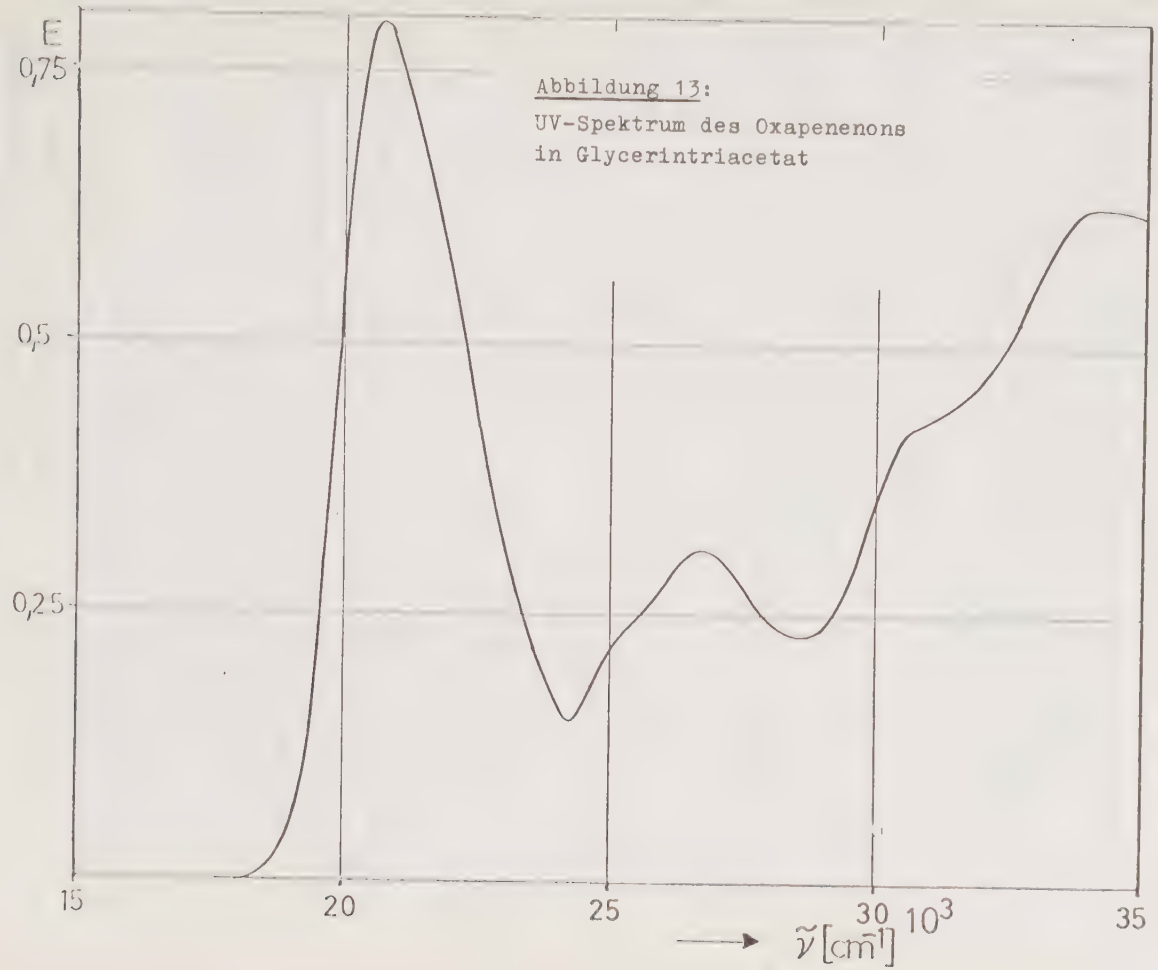


Abbildung 13:
UV-Spektrum des Oxapenenons
in Glycerintriacetat

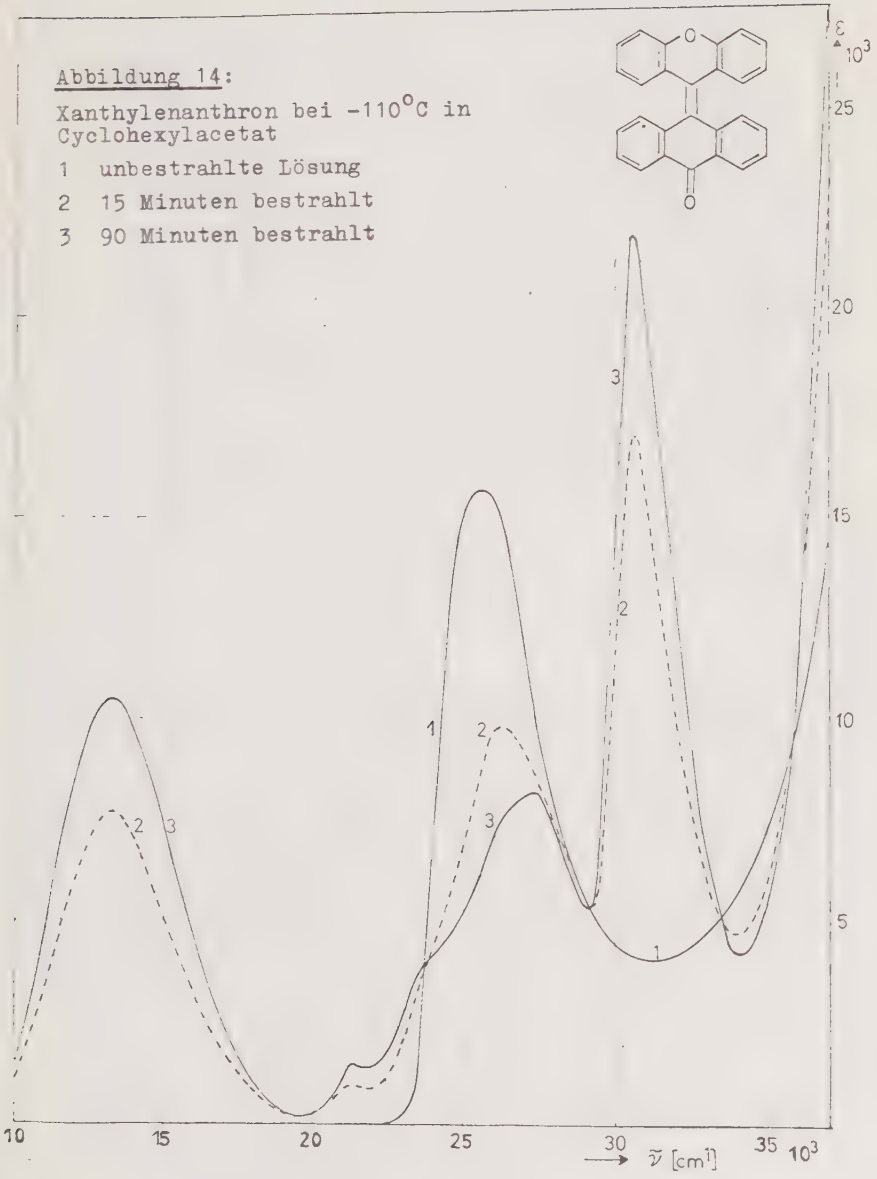


Abbildung 14:

Xanthylenanthron bei -110°C in Cyclohexylacetat

1 unbestrahlte Lösung

2 15 Minuten bestrahlt

3 90 Minuten bestrahlt

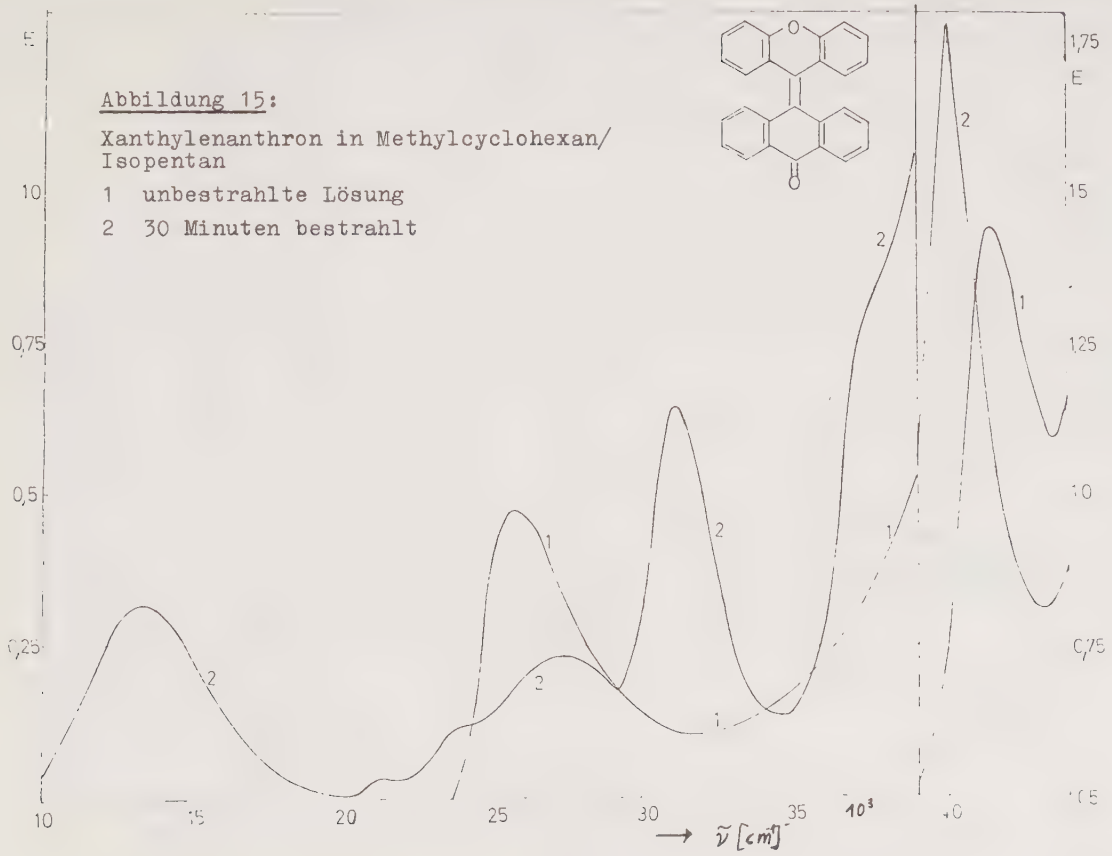


Abbildung 15:

Xanthylenanthron in Methylcyclohexan/ Isopentan

1 unbestrahlte Lösung

2 30 Minuten bestrahlt

die neu auftretenden Banden bei 13 200 cm^{-1}, 27 250 cm^{-1} und bei 30 600 cm^{-1}, zwei kleine Banden bei 21 150 cm^{-1} und 23 500 cm^{-1}. Die auftretenden isosbestischen Punkte sind Hinweise darauf, daß eine einheitliche Reaktion vorliegt. Dabei besteht auch die Möglichkeit, daß mehrere Verbindungen in konstantem Konzentrationsverhältnis entstehen. Dies läßt sich bei der Verfolgung der Rückreaktion durch Extinktionsmessungen bei verschiedenen Wellenlängen nachprüfen. Sind mehrere Verbindungen entstanden, so beobachtet man einen uneinheitlichen Extinktionszeitverlauf. Ist jedoch nur eine Verbindung an der Rückreaktion beteiligt, so erhält man, wenn man den Logarithmus der Extinktionsänderung gegen die Zeit aufträgt, für verschiedene Wellenlängen denselben Verlauf. Das ist in Abbildung 16 für vier verschiedene Wellenlängen und drei verschiedene Temperaturen gezeigt. Daraus ergibt sich: Es entsteht unter den angegebenen Bedingungen nur die Form B, zu der alle auftretenden Banden gehören.

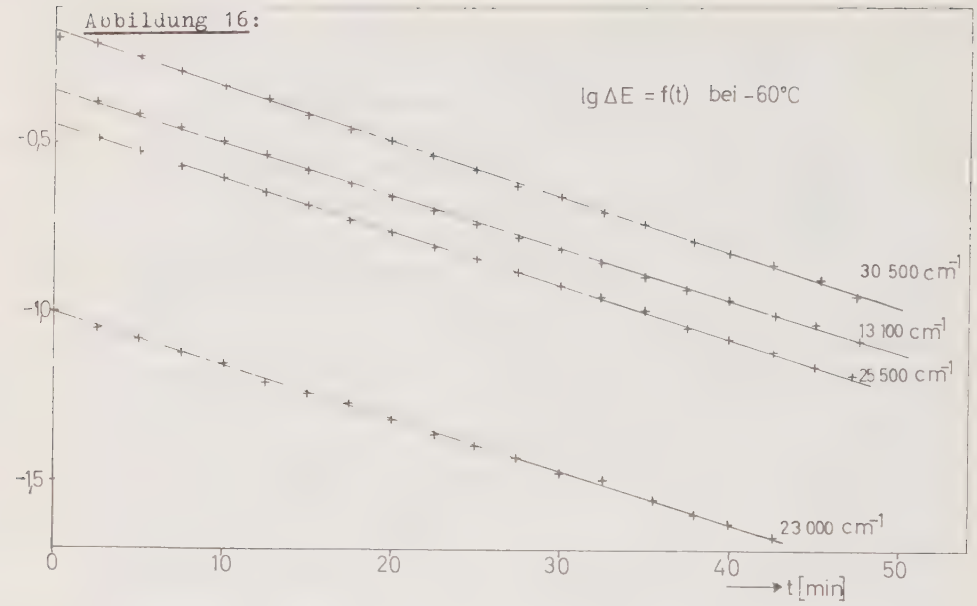
Nun ist hier noch zu untersuchen, ob ein photochemisches Gleichgewicht

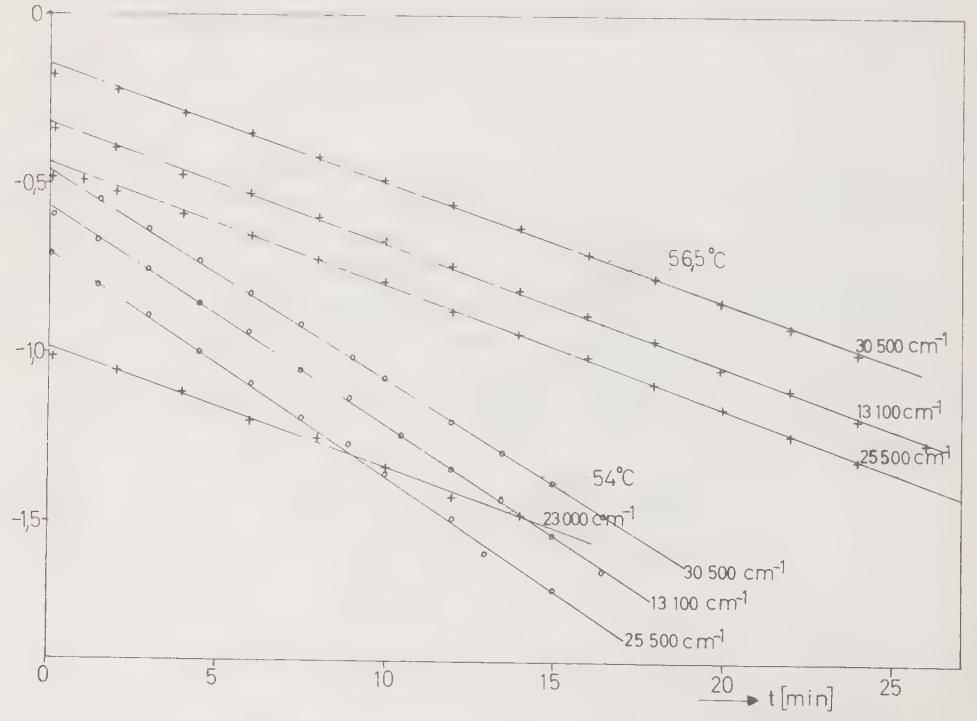
$$A \underset{h\nu}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B$$

vorliegt, bei dem sowohl Hinreaktion wie Rückreaktion durch Licht hervorgerufen wird, oder ob hier nur die Reaktion $A \longrightarrow B$ durch das eingestrahlte Licht verursacht wird. Eine Dunkelreaktion wurde bei den angegebenen Temperaturen nicht beobachtet. Wenn die Reaktion nach beiden Richtungen durch Licht induziert wird, muß die Lage des sich einstellenden Gleichgewichtes von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängen. Denn es gilt, wenn man von der Wellenlänge unabhängige Quantenausbeuten φ annimmt:

$$\frac{\varphi_{A\rightarrow B} \cdot \varepsilon_A \cdot c_A}{\varphi_{B\rightarrow A} \cdot \varepsilon_B \cdot c_B} = K$$

Abbildung 16:





Da nun $\varepsilon_A/\varepsilon_B$ von der Wellenlänge abhängt, K aber konstant sein soll, muß bei Einstrahlung verschiedener Wellenlängen jeweils ein anderes Konzentrationsverhältnis c_A/c_B entstehen.

Daher wurde mit 25 000 cm^{-1}, 27 500 cm^{-1} und mit 30 000 cm^{-1} jeweils bis zur Gleichgewichtseinstellung bestrahlt. Bei jeder Messung erhielt ich das gleiche Spektrum wie in Abbildung 14. Das bedeutet, daß das Gleichgewicht ganz bei Form B liegt. Folglich ist das erhaltene Spektrum das Absorptionsspektrum der Form B.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt das Xanthylenanthron, wenn es in Glycerintriacetat während des Abkühlens bestrahlt wird (Abb.17). Man erhält bei 21 500 cm^{-1} ein weiteres Absorptionsmaximum. Solche Banden werden der Form C zugeschrieben. Es gelang bei wiederholten Versuchen nicht, die Form C durch Bestrahlen zu erhalten, ohne daß gleichzeitig irreversibel Nebenprodukte auftreten. Daher läßt sich das Spektrum der Form C nicht genau ermitteln. Nimmt man an, daß sich beim Erwärmen ohne Belichtung keine weiteren Zersetzungsprodukte bilden, läßt sich das Spektrum der Form C an den Stellen ungefähr ermitteln, an denen die Form A nicht absorbiert. Es ergibt sich aus der Differenz der Extinktion nach Bestrahlung und der Extinktion nach Erwärmen und erneutem Einfrieren auf die gleiche Temperatur. Der ungefähre Verlauf ist in Abbildung 17 eingetragen. Man erhält zwei Maxima, bei 18 500 cm^{-1} und bei 20 500 cm^{-1}. Die Form C zeigt ein Absorptionsspektrum, das von dem des 1,1'-Dehydroxanthylenanthrons IV (Abb.13) deutlich verschieden ist. Das 1,1'-Dehydroxanthylenanthron bildet aber den größten Teil der hier entstehenden Nebenprodukte.

2. Photochromie des 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthrons:

Diese Verbindung verhält sich dem Xanthylenanthron weitgehend analog. Das Spektrum der Form A und der Form B wird

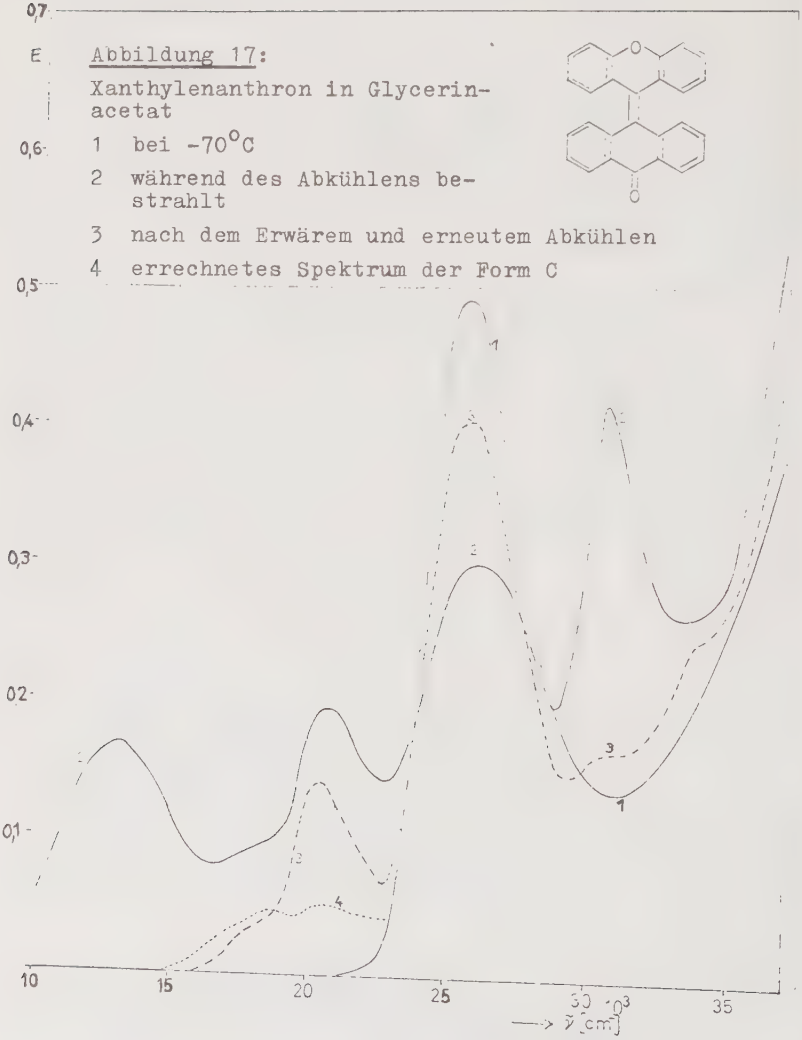


Abbildung 17:

Xanthylenanthron in Glycerinacetat

1 bei -70°C

2 während des Abkühlens bestrahlt

3 nach dem Erwärem und erneutem Abkühlen

4 errechnetes Spektrum der Form C

in Abbildung 18 angegeben. Die Form B besitzt drei kräftige Absorptionsbanden bei 15 200 cm^{-1}, 26 600 cm^{-1} und bei 30 600 cm^{-1}, die den größeren Absorptionsbanden beim Xanthylenanthron entsprechen. Daneben sieht man im Bereich zwischen 21 000 cm^{-1} und der Bande bei 26 600 cm^{-1} einen flachen Anstieg, dem beim Xanthylenanthron die schwachen Banden bei 21 150 cm^{-1} und bei 23 500 cm^{-1} entsprechen dürften. Auch hier entsteht bei Bestrahlung bei -110°C in Cyclohexylacetat nur ein Produkt, wie aus dem Verlauf der Extinktionsänderung bei der Hinreaktion bei verschiedenen Wellenlängen hervorgeht (Abb.19).

Einen ganz anderen Verlauf erhält man, wenn im gleichen Lösungsmittel bei höherer Temperatur (-50°C) eingestrahlt wird (Abb.20). Im Gegensatz zur Bestrahlung bei -110°C beobachtet man hier einen uneinheitlichen Verlauf der Extinktionsänderungen (Abb.21, S.39) und weitere Banden bei 21 000 cm^{-1} und bei 22 500 cm^{-1}. Die Reaktion ist wie beim Xanthylenanthron nicht völlig reversibel. Die Konzentration der Nebenprodukte nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu. Aus der Extinktion bei 15 200 cm^{-1} läßt sich das Spektrum der Form B über den ganzen Spektralbereich berechnen, wenn Form C dort nicht absorbiert. Damit erhält man das Spektrum der Form C, wenn man die Differenz der Extinktion nach Belichten abzüglich der berechneten Extinktion der Form B und abzüglich der Extinktion der Nebenprodukte bildet.

$$E_C = E - E_B - E_{Photopr.}$$

Das gilt nur bis 23 000 cm^{-1}, da von hier an Form A absorbiert. Der größte Teil des Dehydrodianthrons liegt in Form A vor. Daher steigt die Extinktion hier sofort sehr stark an. In der Rechnung ergibt das eine Differenz zweier großer Extinktionen. Die Genauigkeit für das Spektrum von Form C nimmt deshalb schnell ab. Das so erhaltene Spektrum der Form C ist in Abbildung 20 mit eingezeichnet.

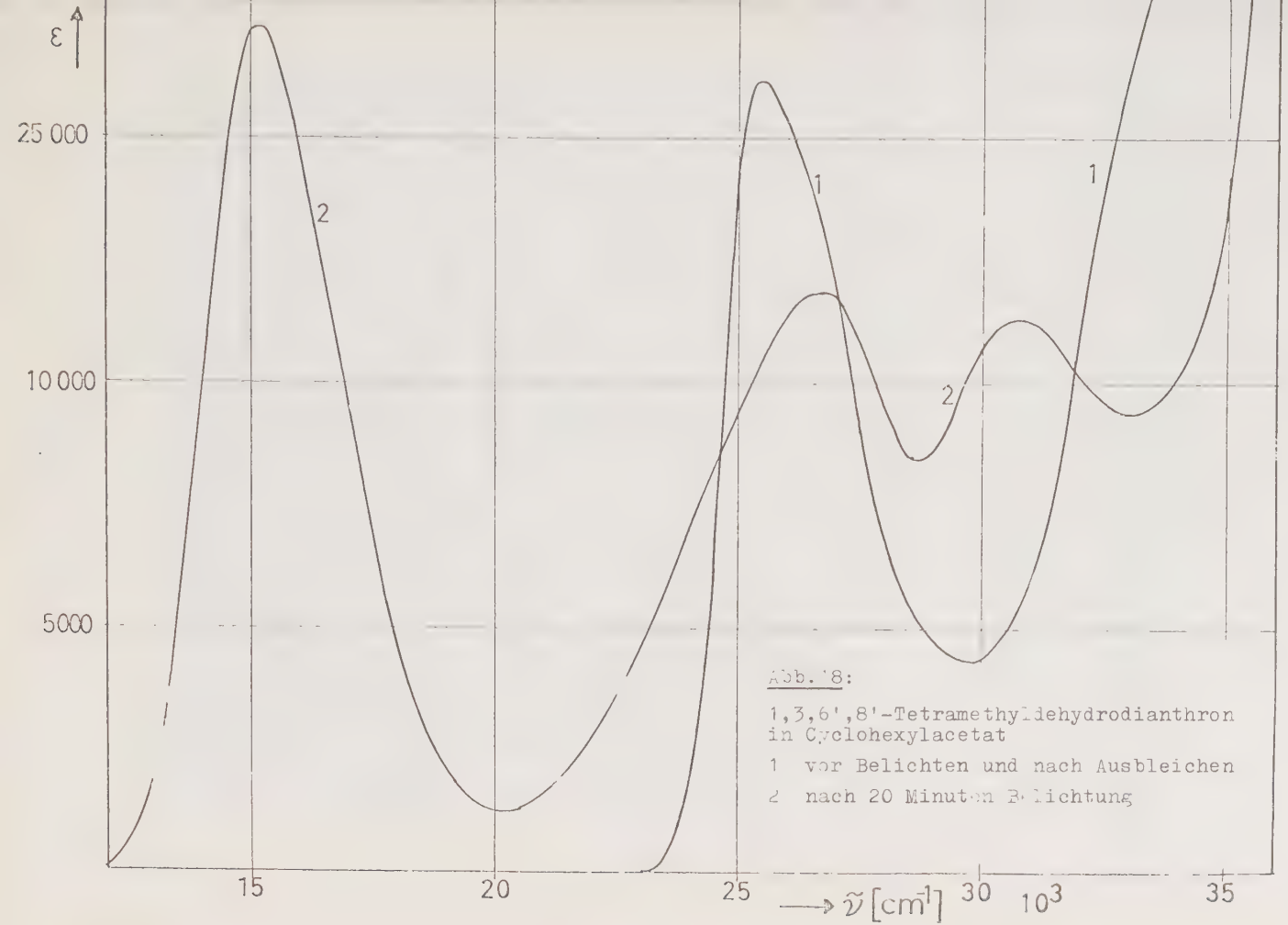


Abb. 18:

1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron in Cyclohexylacetat

1 vor Belichten und nach Ausbleichen

2 nach 20 Minuten Belichtung

Abbildung 19:

1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron in Cyclohexylacetat
Änderung der Extinktion bei Bestrahlung bei -110°C

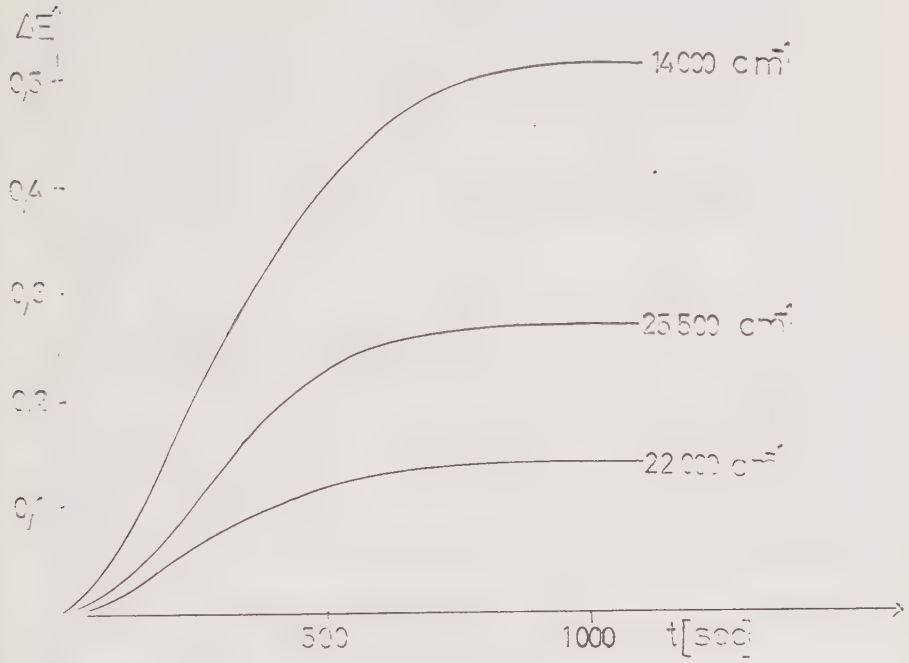
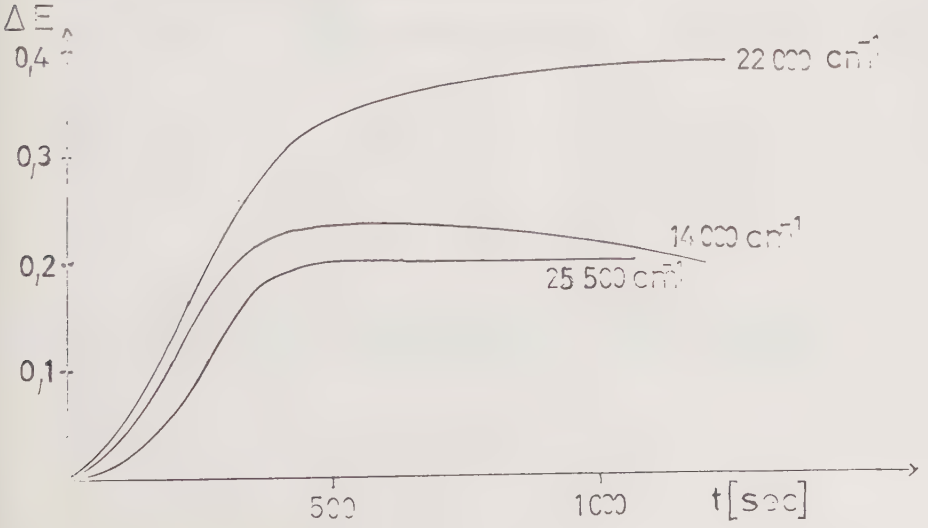


Abbildung 21:

Änderung der Extinktion bei Bestrahlung bei -50°C



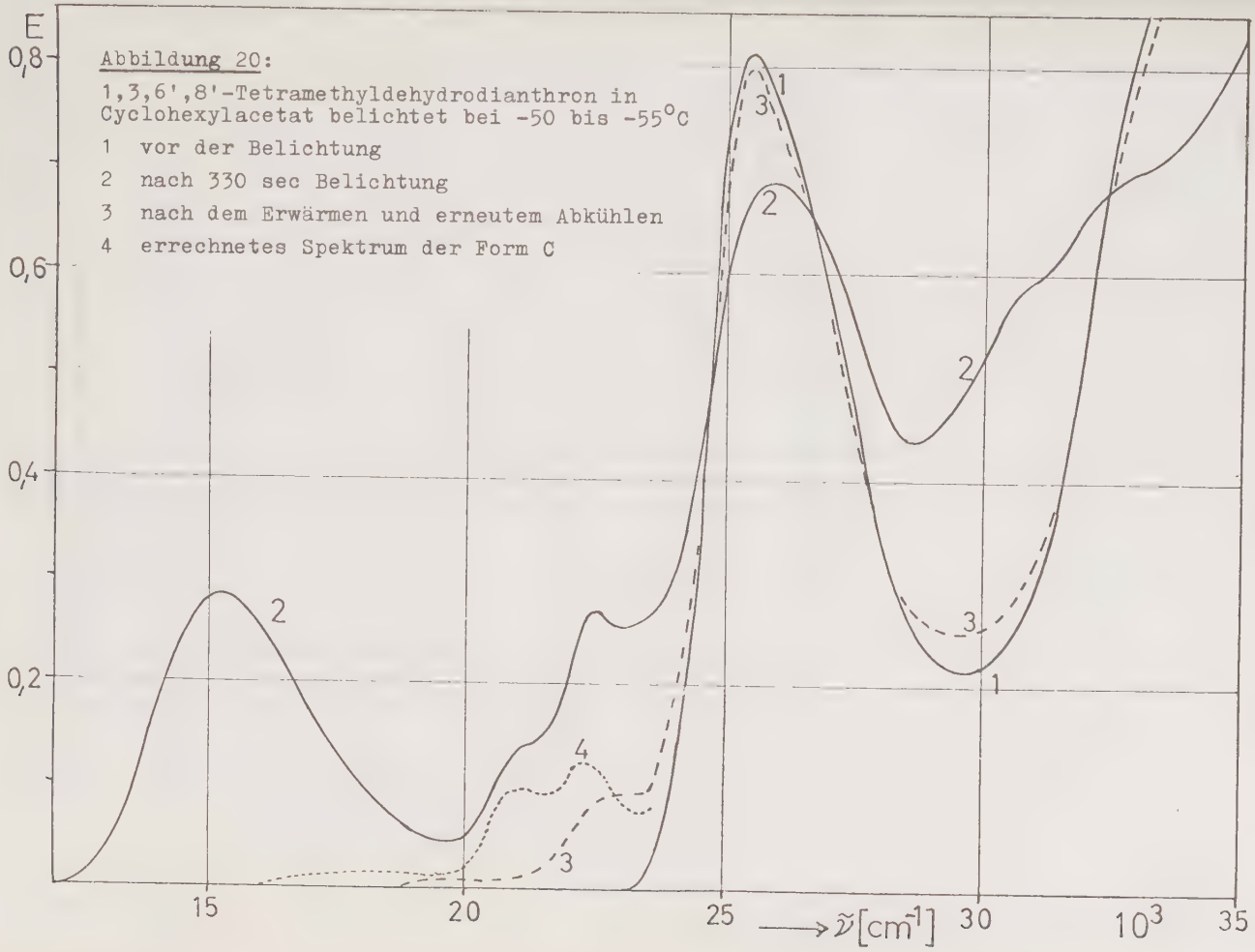


Abbildung 20:

1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron in Cyclohexylacetat belichtet bei -50 bis -55°C

1 vor der Belichtung

2 nach 330 sec Belichtung

3 nach dem Erwärmen und erneutem Abkühlen

4 errechnetes Spektrum der Form C

3. Photochromie des Dixanthylens:

Die photochrome Form B des Dixanthylens läßt sich in Cyclohexylacetat und anderen früh erstarrenden Lösungsmitteln nicht erhalten. Man beobachtet sie erst bei etwa -140°C (23,24). In Methylcyclohexan/Isopentan (1:3) bei -180°C erhält man neue Absorptionsmaxima bei 15 700 cm^{-1}, bei 27 200 cm^{-1}, bei 31 200 cm^{-1} und bei 41 600 cm^{-1}. Ungeklärt ist hierbei, ob unter den Untersuchungsbedingungen eine vollständige Umwandlung erreicht wurde.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse bei Dehydrodianthron, Xanthylenanthron und Dixanthylen

Alle drei untersuchten Verbindungen sind bekanntlich photochrom. Beim 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron und beim Xanthylenanthron konnten die Spektren der entstehenden B-Formen ermittelt werden. Beim Dixanthylen gelang dies nicht eindeutig. Alle Spektren zeigen große Ähnlichkeit sowohl bei der Form A als auch der Form B. Folgende Tabelle soll das zusammenfassen.

Lage und Extinktion der Maxima

Verbindung	Form A	Form B		
Dehydrodianthr.	25 500	15 200	26 700	30 700 cm^{-1}
$lg\varepsilon$	4,20	4,23	4,07	4,05
Xanthylenanthr.	25 600	13 300	27 300	30 500 cm^{-1}
$lg\varepsilon$	4,19	4,02	3,91	4,39
Dixanthylen	27 300	15 700	27 300	31 200 cm^{-1}
$lg\varepsilon$	4,26	4,02	3,97	4,27

Auf die auffallenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima bei den verschiedenen Verbindungen soll später noch eingegangen werden. Beim Dehydrodianthron und beim Xanthylen-

anthron beobachtet man noch zwei kleinere Absorptionsmaxima zwischen 18 000 cm^{-1} und 24 000 cm^{-1}, die in obiger Tabelle nicht berücksichtigt wurden.

Beim Bestrahlen bei höherer Temperatur beobachtet man beim Dehydrodianthron und beim Xanthylenanthron eine weitere photochrome Form C, die aber stets mit einer Zersetzung der Substanzen einhergeht. Sie hat beim 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron Absorptionsmaxima bei 21 000 cm^{-1} und bei 23 300 cm^{-1}. Beim Xanthylenanthron liegen die Maxima der Form C bei 18 500 cm^{-1} und bei 20 500 cm^{-1}.

5. Photochromie der Benzoderivate vom Xanthylenanthron

a) 3,4-Benzoxanthylenanthron

Das Spektrum der Normalform A und der photochromen Form B zeigt Abbildung 22. Während die Bande der A-Form gegenüber der vom Xanthylenanthron praktisch nicht verschoben ist, beobachtet man bei der längstwelligen B-Bande eine Verschiebung nach langen Wellen um etwa 200 cm^{-1} in Methylcyclohexan/Isopentan. Zusätzlich zu der Bande bei 30 500 cm^{-1}, die man auch beim Xanthylenanthron beobachtet, tritt eine sehr starke Bande bei 33 500 cm^{-1} auf, die von der Naphthyläthergruppierung herrühren könnte.

b) 1,2-Benzoxanthylenanthron

In Abbildung 23 ist das Spektrum der Normalform und der photochromen Form in Methylcyclohexan/Isopentan aufgetragen. Die Bande der Normalform ist gegenüber der des Xanthylenanthrons und der des 3,4-Benzoxanthylenanthrons um etwa 300 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben. Wesentlich größere Unterschiede zum Xanthylenanthron beobachtet man beim Spektrum der Form B. Das längstwellige Maximum ist gegenüber dem des Xanthylenanthrons um 1 300 cm^{-1} kürzerwellig, eine zweite Bande bei 26 100 cm^{-1} scheint der Bande des Xanthylenanthrons

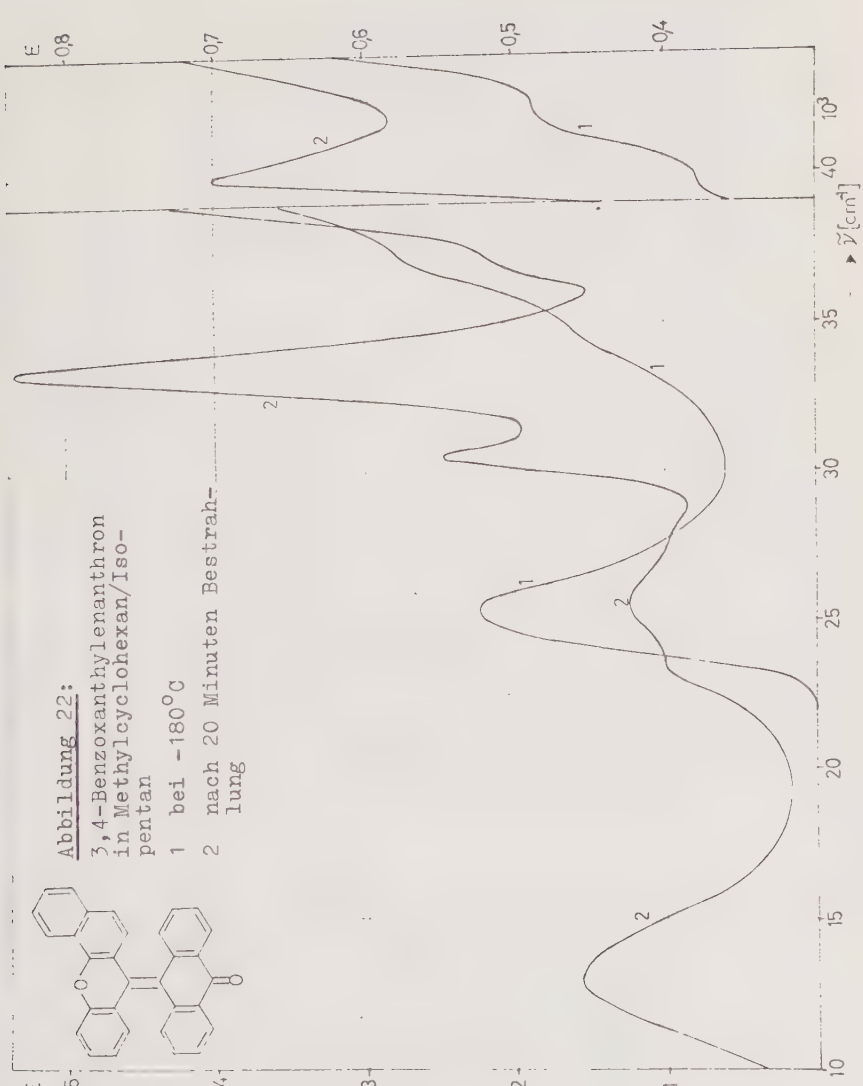


Abbildung 22:
3,4-Benzoxanthylenanthron in Methylcyclohexan/Isopentan
1 bei -180°C
2 nach 20 Minuten Bestrahlung
ε
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
10
15
20
25
30
35
40
10^3
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
1
2

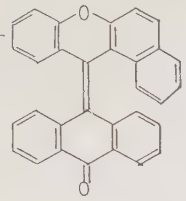


Abbildung 23:

1,2-Benzoxanthylenanthron in Methylcyclohexan/Isopentan

1 bei -180°C

2 nach Bestrahlung

3 nach dem Erwärmen und erneutem Abkühlen

bei 27 250 cm^{-1} zu entsprechen. Sie wäre dann um etwa 1 300 cm^{-1} längerwellig, eine dritte kräftige Bande, die beim Xanthylenanthron bei 30 500 cm^{-1} liegt, beobachtet man hier bei 31 000 cm^{-1}. Die Untersuchung dieser Verbindung wird durch eine sehr leichte Zersetzlichkeit erschwert. Selbst bei Bestrahlung bei -160°C in Methylcyclohexan/Isopentan erhält man einen beträchtlichen irreversiblen Zerfall. Dieses Zersetzungsprodukt zeigt ein Spektrum ähnlich dem, das man bei Bestrahlung bei Raumtemperatur erhält (Abb.24).

c) Xanthylen-1,2-benzanthron

Diese Verbindung fällt durch ihre relativ große Stabilität in dieser Reihe auf. Eine Lösung in Dekalin zeigt noch nach sechs Tagen keine Änderung des Absorptionsspektrums, obwohl sie in dieser Zeit dem Tageslicht ausgesetzt war. Erst durch Bestrahlung mit dem Quecksilberhochdruckbrenner zersetzte sich die Substanz langsam.

Die Photochromie des Xanthylen-1,2-benzanthrons in Methylcyclohexan/Isopentan zeigt Abbildung 25. Die längstwelligen Banden bei Form A und bei Form B sind gegenüber den entsprechenden Banden beim Xanthylenanthron kaum verschoben, dagegen beobachtet man eine deutliche Zunahme der Absorption im ganzen ultravioletten Spektralbereich mit den Maxima bei 27 300 cm^{-1}, 31 200 cm^{-1} und bei 35 300 cm^{-1}.

d) Xanthylen-3,4-benzanthron

Bei diesem Derivat des Xanthylenanthrons verschiebt sich die Bande der A-Form gegenüber der des Xanthylenanthrons fast gar nicht. Dagegen ist das Spektrum der Form B weit nach langen Wellen verschoben. Das längstwellige Maximum ist um etwa 1 100 cm^{-1} längerwellig als das der B-Form des Xanthylenanthrons. Das flache Stück im Spektrum zwischen 23 000 cm^{-1} und 28 000 cm^{-1} mag von nicht ganz erreichter Umwandlung herrühren. Die Form A hat dort ein Absorptionsmaximum.

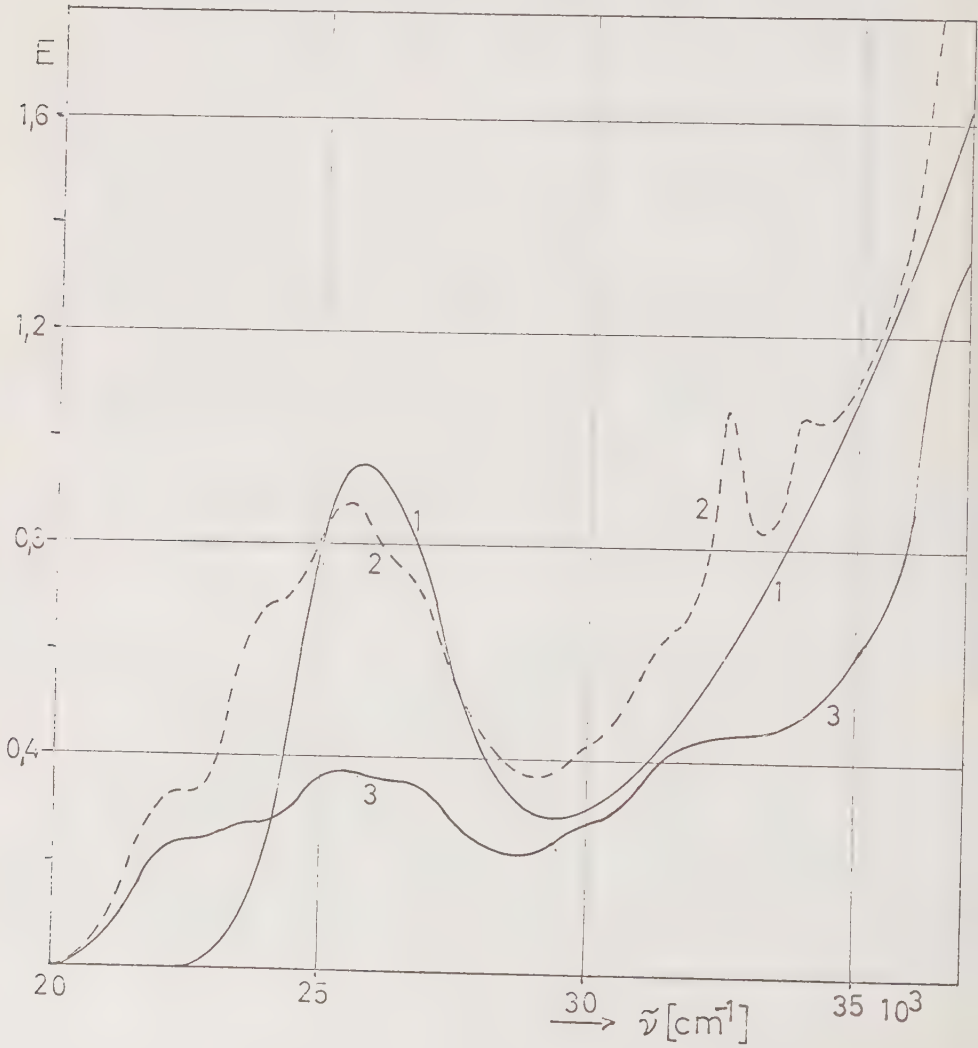
Abbildung 24:

1,2-Benzoxanthylenanthron in Cyclohexylacetat bei Zimmertemperatur

1 vor der Belichtung

2 nach 10 Minuten Belichtung

3 nach 20 Minuten Belichtung



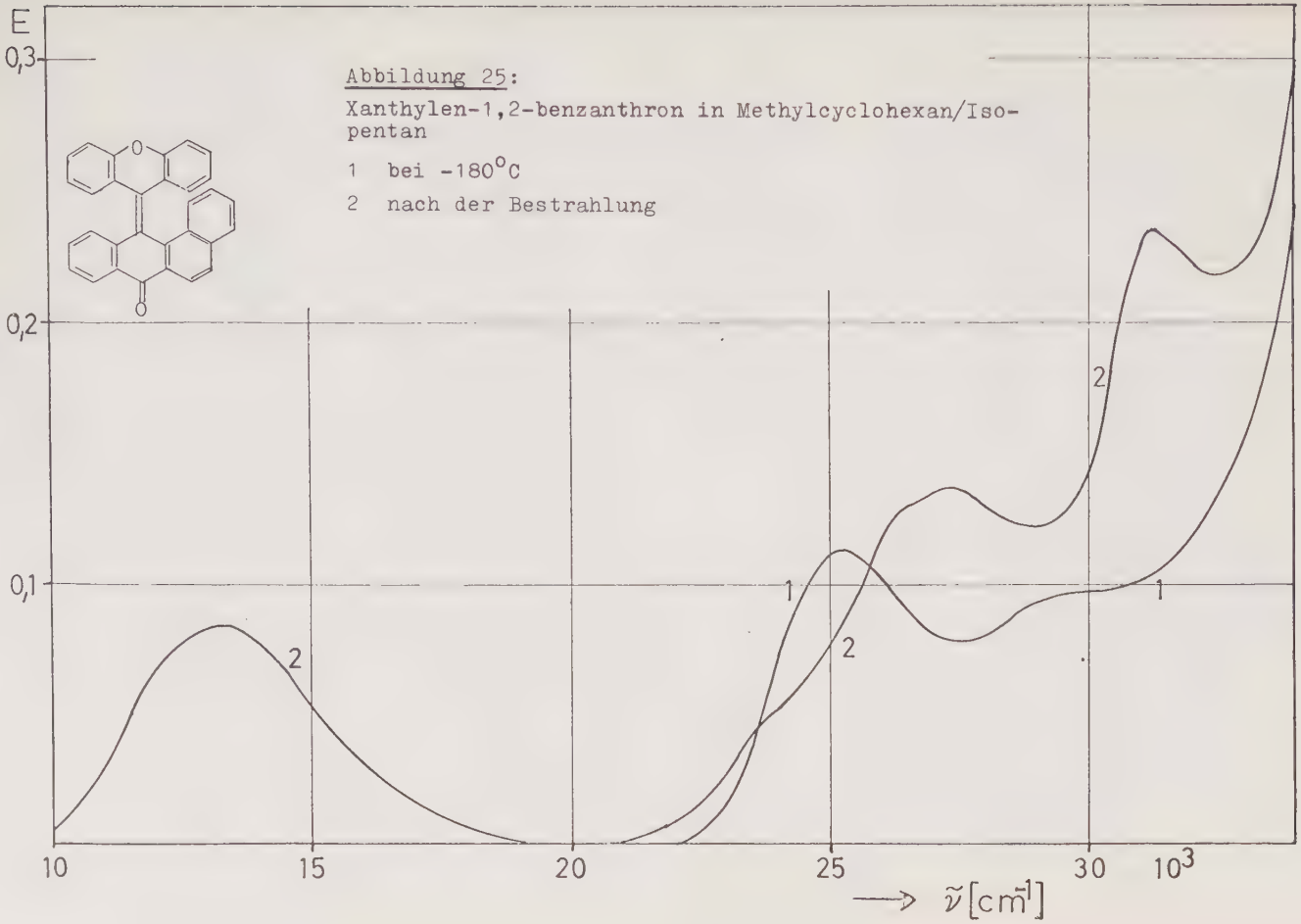


Abbildung 25:

Xanthylen-1,2-benzanthron in Methylcyclohexan/Isopentan

1 bei -180°C

2 nach der Bestrahlung

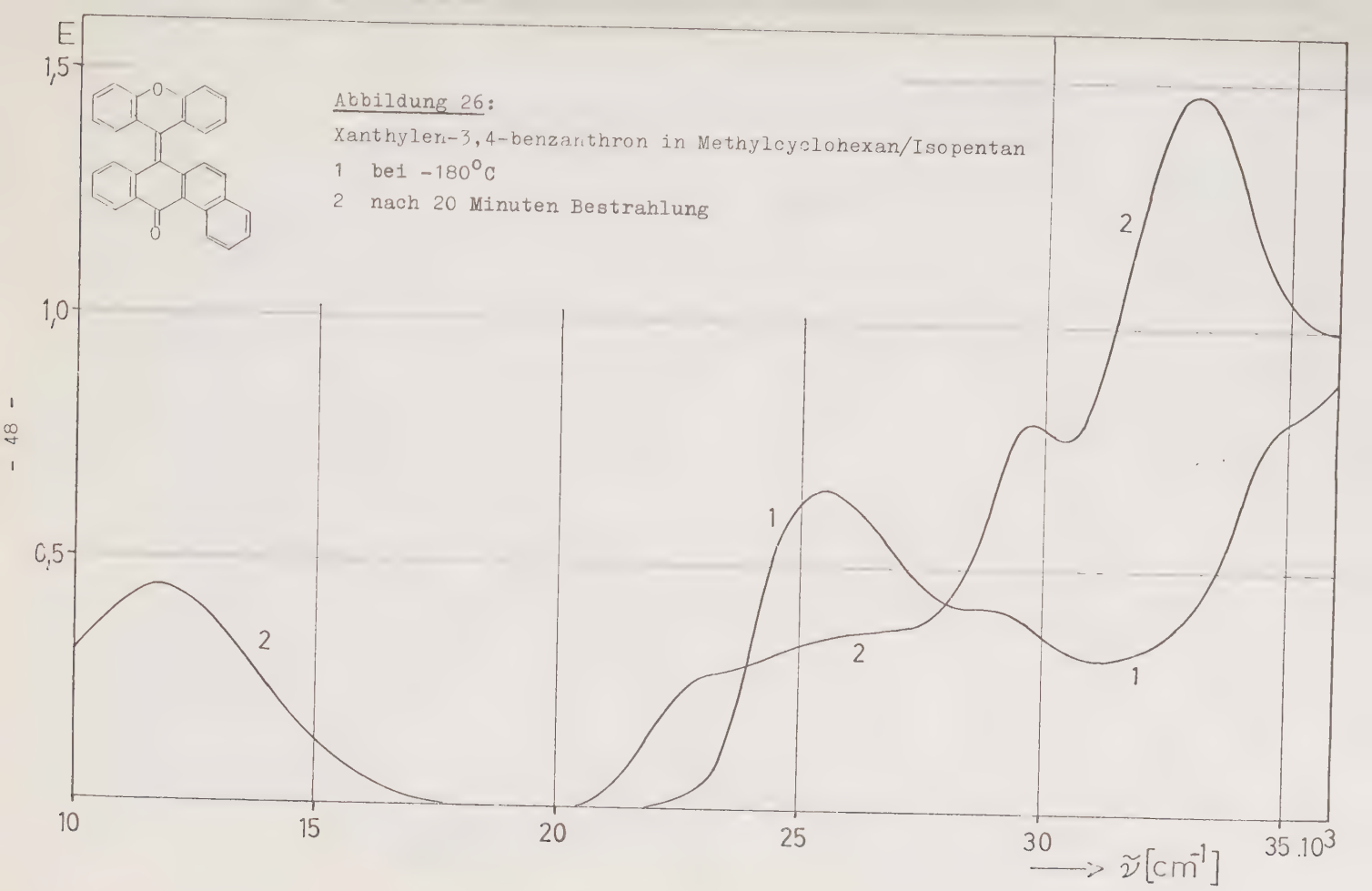


Abbildung 26:

Xanthylen-3,4-benzanthron in Methylcyclohexan/Isopentan

1 bei -180°C

2 nach 20 Minuten Bestrahlung

Das Maximum bei 33 000 cm^{-1}, das beim Xanthylenanthron vollständig fehlt, könnte von der 1-Naphthogruppierung im Xanthylen-3,4-benzanthron verursacht werden.

e) Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse bei den Benzoderivaten des Xanthylenanthrons

Alle vier möglichen Benzoderivate des Xanthylenanthrons sind photochrom. Im sichtbaren Teil des Spektrums sind sie dem Xanthylenanthron ähnlich, im ultravioletten Teil zeigen sie auf Grund der jeweils an verschiedenen Stellen vorhandenen Naphthylgruppe deutliche Unterschiede.

Einen Vergleich der Bandenmaxima der Form A bei diesen Verbindungen zeigt nachstehende Zusammenstellung:

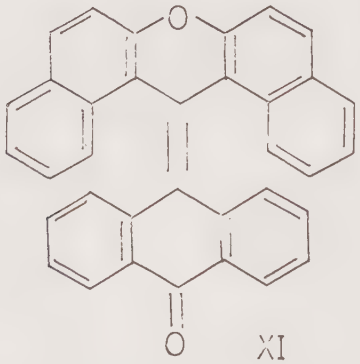
	längstwellige Bande der Form A
Xanthylenanthron	25 500 cm^{-1}
3,4-Benzoxanthylenanthron	25 400 cm^{-1}
1,2-Benzoxanthylenanthron	25 200 cm^{-1}
Xanthylen-1,2-benzanthron	25 100 cm^{-1}
Xanthylen-3,4-benzanthron	25 000 cm^{-1}

Alle in dieser Zusammenfassung angegebenen Meßergebnisse gelten für Lösungen in Methylcyclohexan/Isopentan bei -180°C. Bei den Banden der Form A beobachtet man nur sehr geringe Verschiebungen in der untersuchten Reihe, im Gegensatz zu den Spektren der Form B. Die Lagen der Absorptionsmaxima bei Form B sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Form B		
	1. Bande	2. Bande	3. Bande
Xanthylenanthron	13 200	27 300	30 500 cm^{-1}
3,4-Benzoxanthylenanthr.	13 000		30 500 cm^{-1}
1,2-Benzoxanthylenanthr.	14 400	26 100	31 000 cm^{-1}
Xanthylen-1,2-benzanthr.	13 300	27 400	31 200 cm^{-1}
Xanthylen-3,4-benzanthr.	11 800	27 000	29 800 cm^{-1}

Die Lage der 2. Bande beim 1,2-Benzoxanthylenanthron konnte nicht genau ermittelt werden, da hier keine vollständige Umwandlung in die Form B erzielt werden konnte. Allgemein fällt beim 1,2-Benzoxanthylenanthron neben der kurzwelligen Lage der 1. Bande der Form B (Abbildung 23) die Ähnlichkeit der Intensitätsverhältnisse mit denen beim 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron (Abbildung 18) auf. Alle anderen Verbindungen gleichen dem Xanthylenanthron wesentlich mehr.

6. Photochromie des 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthrons



XI

Diese Verbindung ist äußerst lichtempfindlich. Eine 10^{-4} molare Lösung in Methylcyclohexan/Isopentan zersetzt sich im Tageslicht in einer Minute fast vollständig. Dabei bilden sich Zersetzungsprodukte, die in den bei diesen Untersuchungen verwendeten Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

Eine vollständige Umwandlung in Form B gelang hier nicht, da bei längerem Einstrahlen auch bei -180°C Zersetzung eintritt. Dennoch ließ sich die Photochromie eindeutig nachweisen (Abb.27).

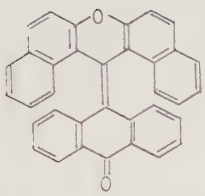


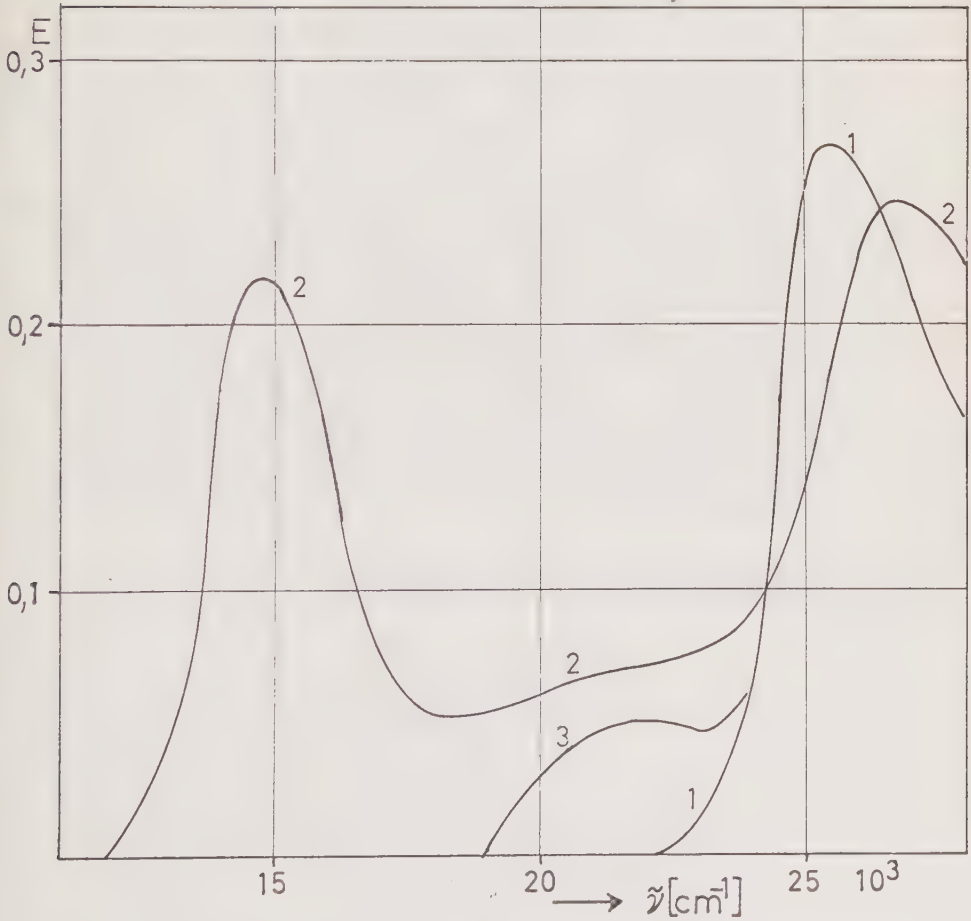
Abbildung 27:

1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron in Methylcyclohexan/Isopentan

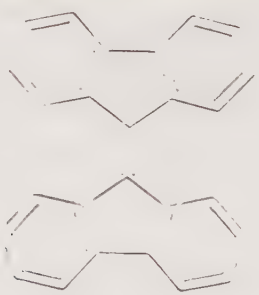
1 bei -180°C

2 nach 1 Minute Bestrahlung

3 nach dem Erwärmen und erneutem Einfrieren



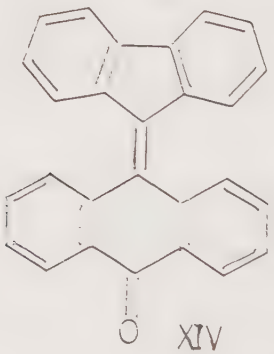
7. Messungen am Dibiphenylenäthylen:



XIII

Auf Grund von Fluoreszenzmessungen wurden an diesem Molekül thermochrome Eigenschaften vermutet (51). Dies wurde zwischen -180°C und +180°C nachgeprüft (Abb.28 und 29). Die beobachteten Extinktionsänderungen beruhen offensichtlich auf Dichteänderungen des Lösungsmittels bei großen Temperaturänderungen. Es gelang bei verschiedenen Versuchen, bei denen sowohl die Temperatur als auch das Lösungsmittel als auch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes variiert wurde, nicht, photochrome Eigenschaften des Dibiphenylenäthylens zu finden.

8. Untersuchungen am Fluorenylenanthron:



XIV

Diese Verbindung ist sehr leicht zersetzlich. Es gelang nicht, irgendwelche thermochromen oder photochromen Eigenschaften nachzuweisen. Beim Erhitzen in Dekalin beginnt bereits bei 100°C eine deutliche Zersetzung. Dies ist in Abbildung 30 deutlich zu sehen.

Abbildung 28:
Dibiphenylenäthylen in Methylcyclohexan/Isopentan
bei Zimmertemperatur 1
bei -180°C 2

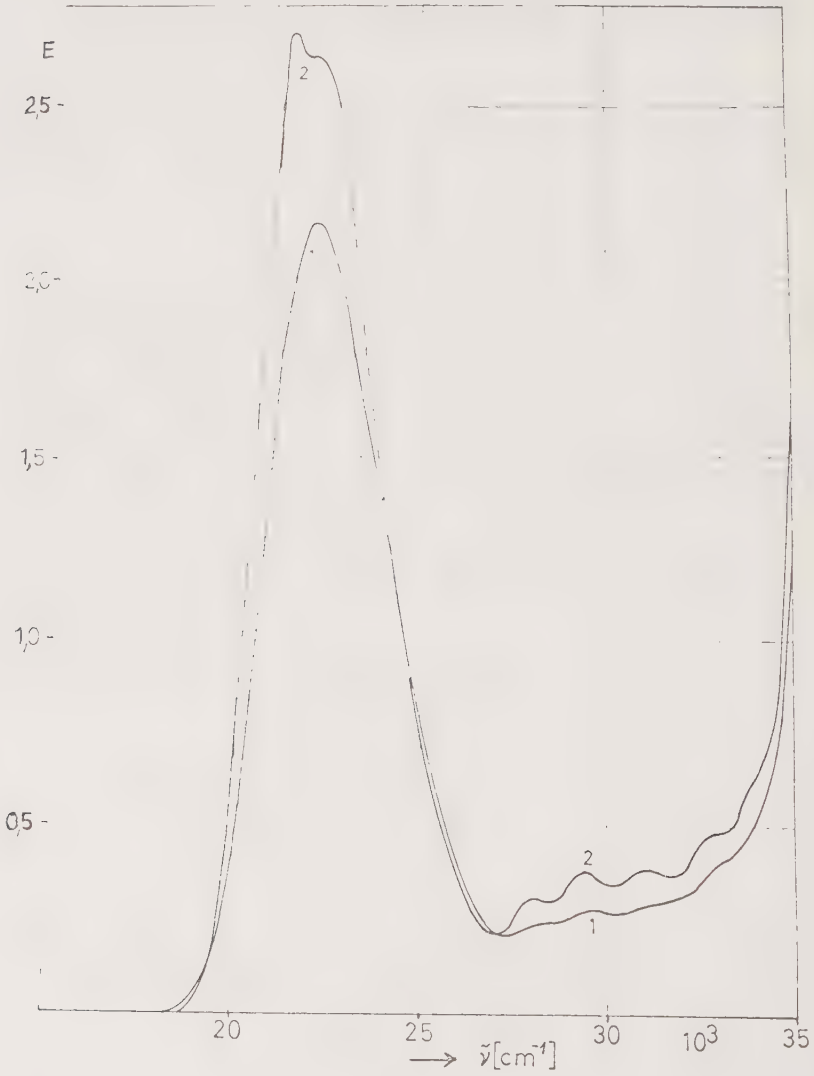


Abbildung 29:
Dibiphenylenäthylen in Glycerintriacetat
1 bei 25°C
2 bei 180°C

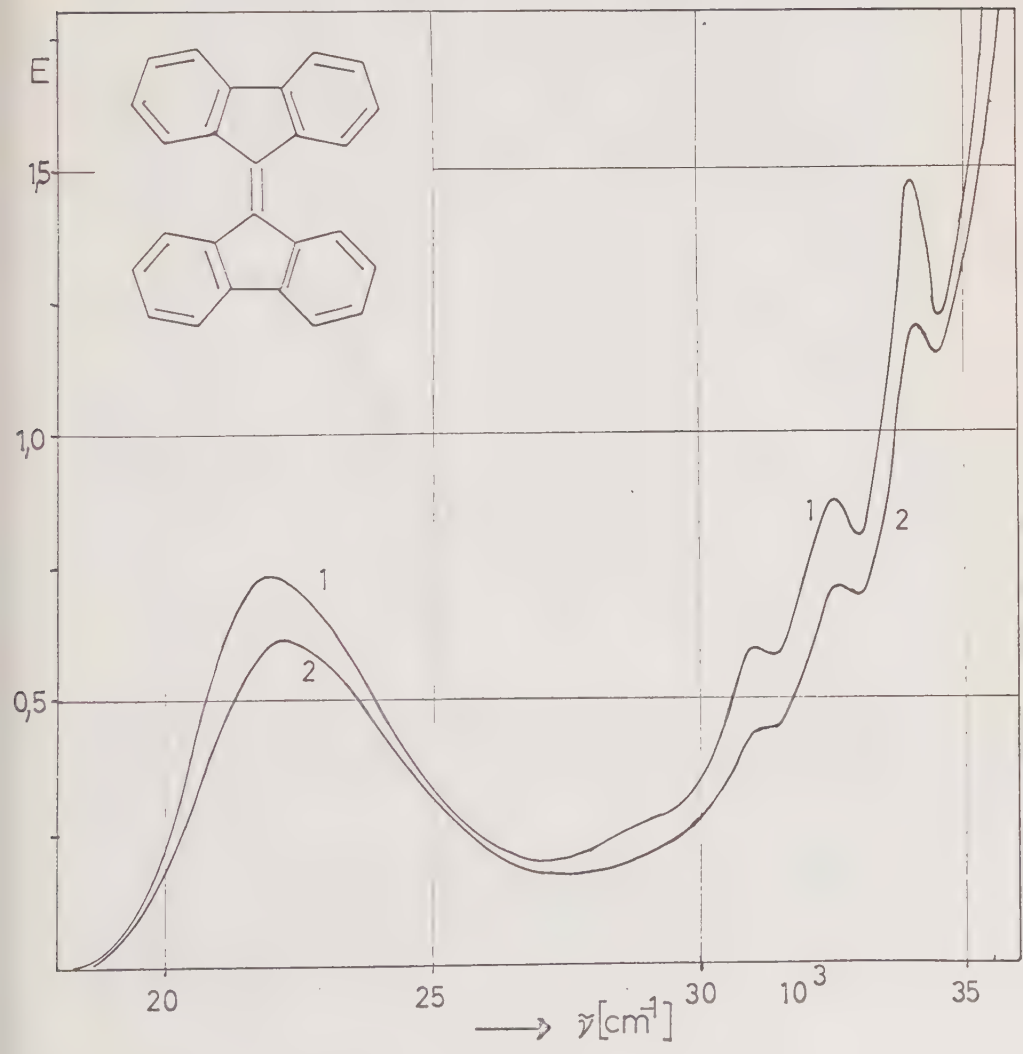
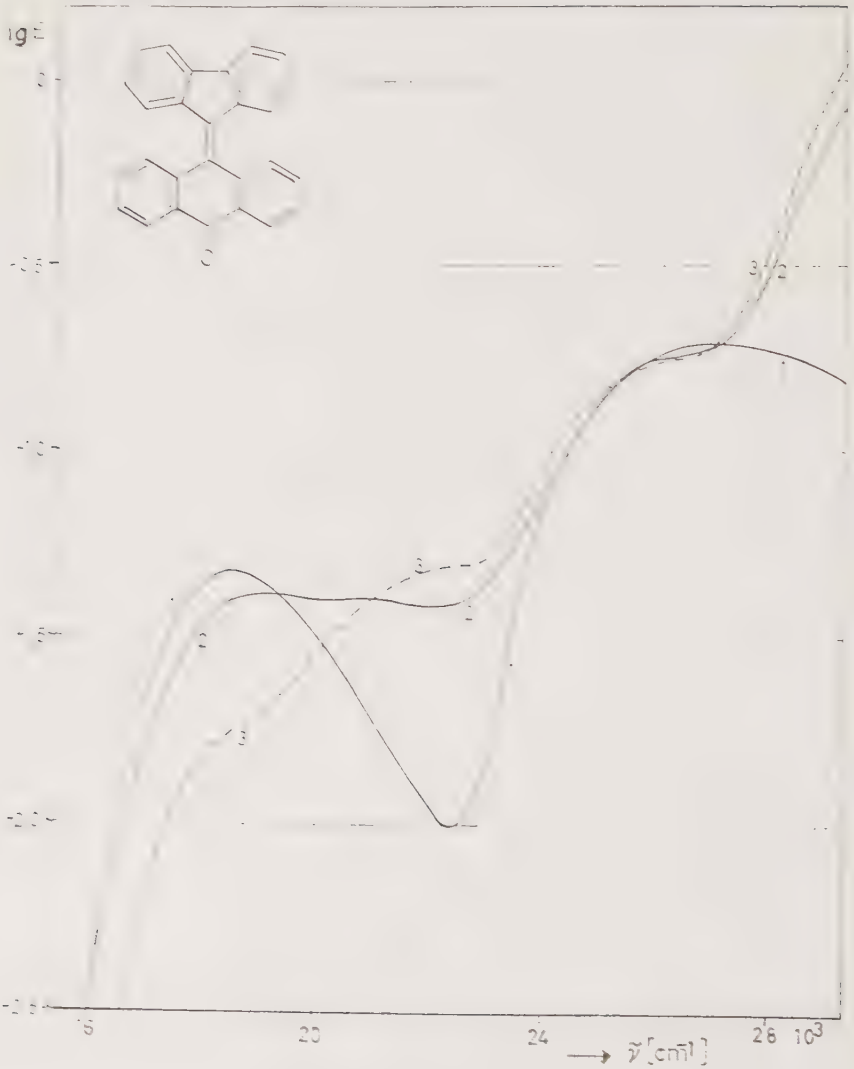
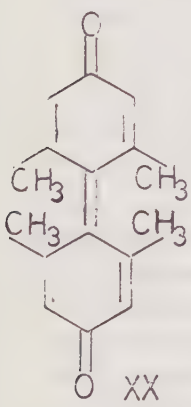


Abbildung 30:
Fluorenylenanthron in Dekalin
1 bei 25°C
2 bei 100°C
3 nach dem Abkühlen

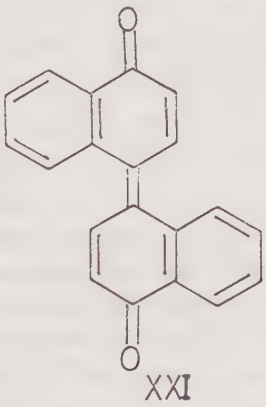


E. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

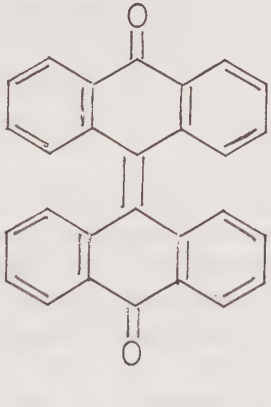
Die auffallend langwellige Absorptionsbande der Form B bei den verschiedenen "gekreuzten Äthylenen" beruht nach Vermutungen verschiedener Autoren (10,11,12,13) darauf, daß die Verbindungen eine verdrillte Konformation annehmen. Dadurch tritt eine Einebnung der Molekülhälften ein. Dies ermöglicht eine gute Resonanz innerhalb dieser Molekülhälften, die als Ursache für die geringe Anregungsenergie angesehen wird. Die Bandenlage in der Reihe 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenochinon XX (24 400 cm^{-1}), Dinaphthochinon XXI (21 200 cm^{-1}) und Dehydrodianthron I Form B (15 200 cm^{-1}) scheint diese Auffassung zu stützen.



XX



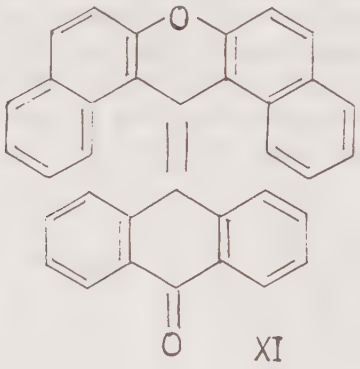
XXI



Bei genaueren Untersuchungen, vor allem bei Betrachtung der Aktivierungsenergien bei den einzelnen Schritten ergeben sich einige Tatsachen, die gegen die angeführte Vermutung sprechen.

1. Die Aktivierungsenergien sind im Verhältnis zu der großen sterischen Hinderung an den 1- und 1'-Stellen, beziehungsweise an den 8- und 8'-Stellen sehr klein (20).

2. Eine Substitution an den 1,1',8,8'-Stellen im Molekül sollte wegen der Zunahme der sterischen Hinderung die Verdrillung unmöglich machen. Man beobachtet aber noch beim 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron Piezochromie und Thermochromie. In der vorliegenden Arbeit wurde auch gezeigt, daß sogar das 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron XI photochrom ist.



XI

Bei der Betrachtung der Aktivierungsenergien (20) fällt auf, daß die Aktivierungsenergie für die Reaktion B ⟶ A mit ungefähr 2 kcal/Mol wesentlich kleiner ist, als die Aktivierungsenergie für die Reaktion A ⟶ B mit 12 kcal/Mol. Eine Verdrillung sollte aber für Hin- und Rückreaktion etwa die gleiche Aktivierungsenergie erfordern.

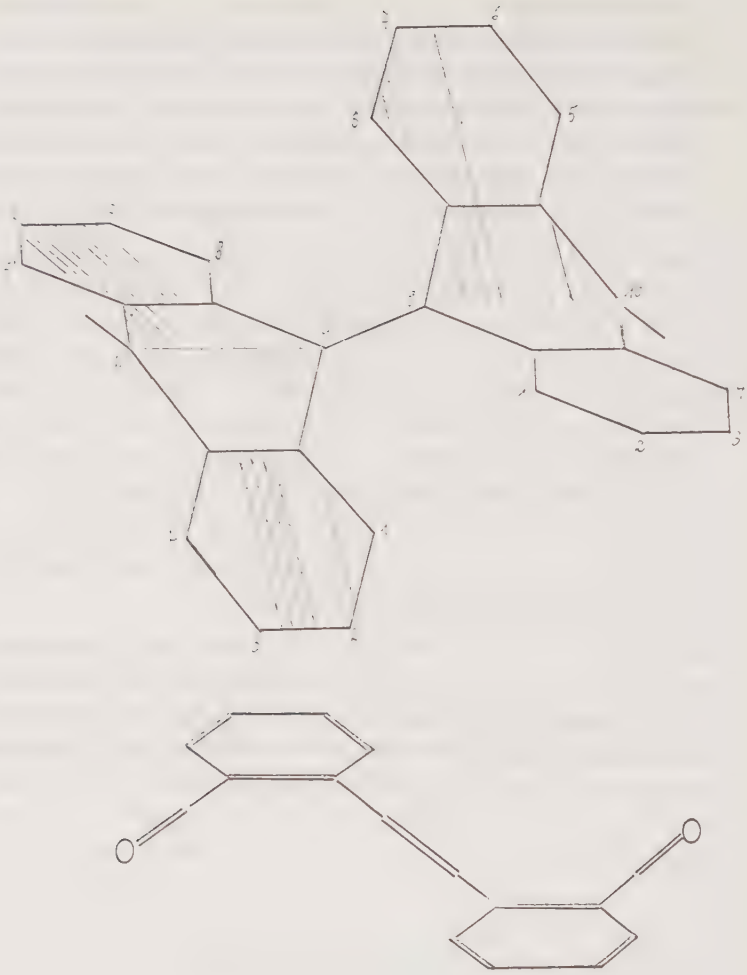
3. Die Gruppierung in 10- und 10'-Stellung ist von großem Einfluß auf die Photochromie der Verbindungen. Sie ist vorhanden bei >C=O Gruppen und bei -O- Brücken. Eine Einführung einer -S- Brücke oder der in der Elektronenkonfiguration der -O- Brücke sehr ähnlichen >N-CH_3 Gruppe verhindert die Photochromie. Das ist mit einer Verdrillung nicht zu erklären (15).

4. Erweitert man die Reihe Diphenochinon, Dinaphthochinon, Dehydrodianthron mit einem weiteren ankondensierten Benzolring, so kommt man zu 2,3;6',7'-Dibenzodehydrodianthron. Die Form B dieser Verbindung absorbiert bei 14 300 cm^{-1} (30). Das fällt ganz aus der angegebenen Reihe. Bei der Analogie zu den Acenen sollte man einen wesentlich längerwelligen Übergang erwarten.

5. Man beobachtet immer nur eine langwellige Absorptionsbande bei der Form B. So hat selbst das Xanthylenanthron nur eine Absorptionsbande, obwohl es aus einer Anthronhälfte, die bei 15 200 cm^{-1} absorbieren sollte (Dehydrodianthron) und einer Xanthenhälfte besteht, die dem Dixanthylen entsprechend bei 15 700 cm^{-1} ihr Absorptionsmaximum haben sollte. Das Absorptionsmaximum der Form B beim Xanthylenanthron liegt bei 13 200 cm^{-1} (Abb.15, S.32). Es ist also weit nach langen Wellen verschoben.

Diese Punkte zwangen dazu, die Auffassung von einer verdrillten Form B zu verlassen (21,22).

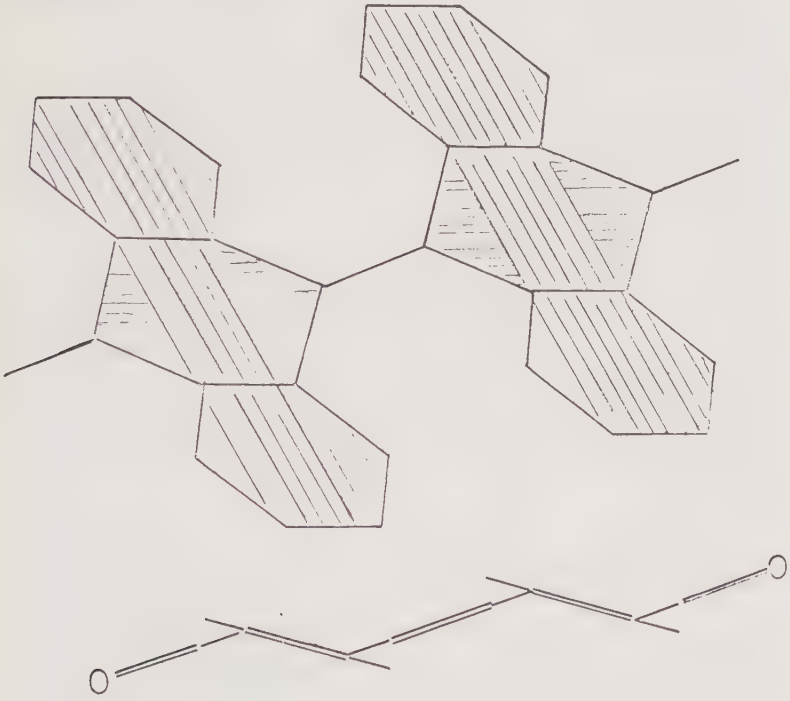
Die Form A ist nach röntgenographischen Untersuchungen stark gefaltet (14,13). In der nachstehenden Zeichnung ist dies für das Dehydrodianthron mit den in (14) angegebenen Bindungsabständen und Winkeln gezeichnet. Die Benzolringe jeder Dehydrodianthronhälfte sind um 40^{o} zueinander geneigt.



Projektion der Form A auf die Ebene, in der die beiden Sauerstoffatome und die Kohlenstoffatome 9,10,9',10' liegen.

Diese Konformation ermöglicht keine Konjugation über größere Gruppen im Molekül hinweg. Das steht in Einklang mit den spektroskopischen Meßergebnissen. Die Lage der Absorptionsbanden ändert sich bei allen untersuchten Verbindungen bei der Form A nur sehr wenig.

Man kann der Form B eine andere Konformation mit den gleichen Bindungsabständen und Bindungswinkeln wie Form A zuschreiben.



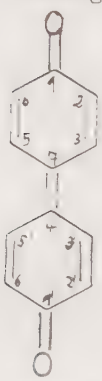
Projektion auf die Ebene, in der die beiden Sauerstoffatome und die Kohlenstoffatome 9,10,9',10' liegen.

Diese Konformation erhält man, wenn man die beiden Carbonylgruppen zwischen den an die mittleren Ringe ankondensierten Benzolkernen durchschwingen läßt. Die Konjugation über das ganze Molekül hinweg ist bei dieser Konformation wesentlich besser als bei Form A.

1. Das Molekül wird beim Übergang von Form A nach Form B flacher.
2. Die an die mittleren Ringe ankondensierten Benzolkerne liegen paarweise in einer Ebene.
3. Die Carbonylgruppen sind bei Form B zueinander und zu der zentralen Äthylenbindung parallel ausgerichtet, während sie bei Form A zueinander zwar parallel liegen, aber zur Richtung der zentralen Doppelbindung einen Winkel von 75° bilden.

Aus diesen Gründen ist anzunehmen, daß der bei Form B beobachtete langwellige Übergang nicht auf einer guten Konjugation in den Anthronhälften, sondern auf einer Konjugation über das ganze Molekül hinweg in Richtung der zentralen Doppelbindung beruht.

Betrachtet man die "gekreuzten Äthylene" unter diesem Gesichtspunkt, so erhält man als Grundkörper folgende Verbindungen:

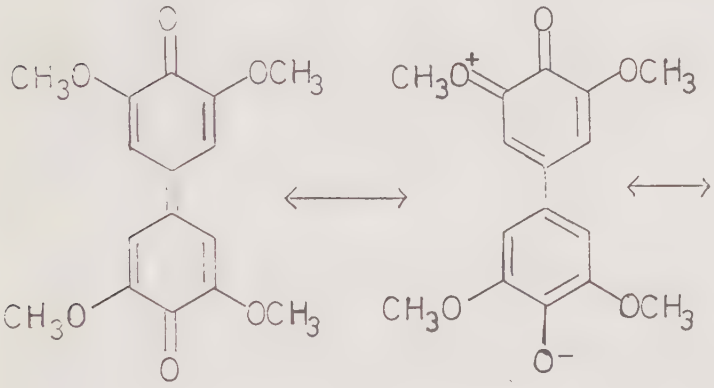


Diphenochinon

4,4'-Dehydrodipyran(4,4')

Pyren-p-chinon

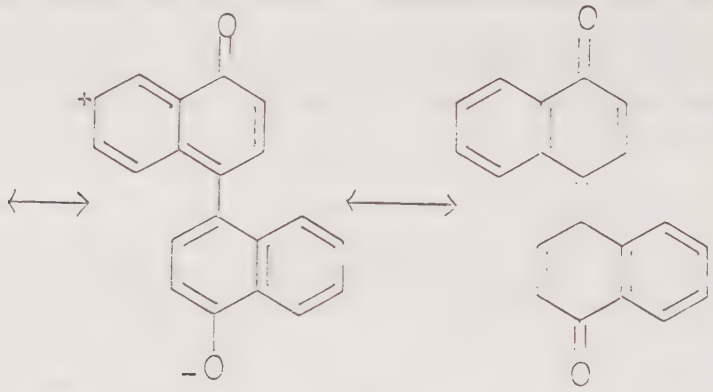
Von diesen Verbindungen ist nur das Diphenochinon mit einigen einfachen Derivaten bekannt. Das 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenochinon hat die längstwellige Bande bei 24 400 cm^{-1} also beinahe an der gleichen Stelle wie die Bande der A-Form beim Dehydrodianthron. Dagegen ist das 2,6,2',6'-Tetramethoxydiphenochinon tiefblau (31). Dieser extrem starke bathochrome Effekt beruht meiner Ansicht nach auf der Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen am Zustand des Moleküls.



Durch diese Mesomeriemöglichkeit findet ein weitgehender Bindungsausgleich statt. So bildet sich eine gute Konjugation über das ganze System aus und der längstwellige Übergang wird weit in das sichtbare Spektrum hinein verschoben. Beim Diphenochinon und seinen Methylderivaten ist ein derartiger Bindungsausgleich nicht möglich. Bei ihnen liegt ein System alternierender Doppelbindungen vor.

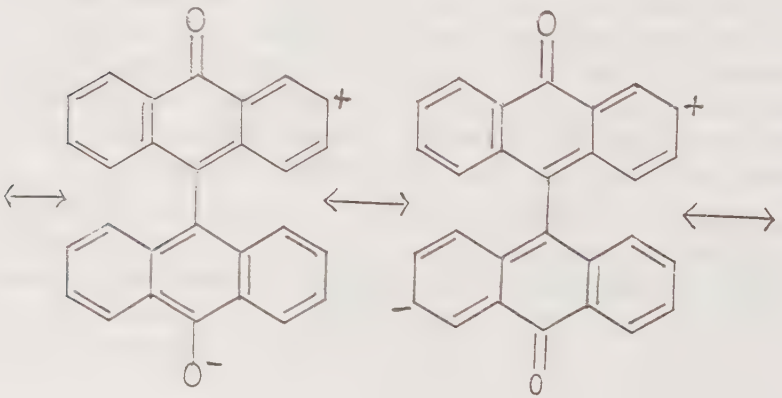
Ankondensierte Benzolringe können nun sowohl als Elektronendonatoren wie auch als Elektronenacceptoren wirken. Damit erhält man nun von den oben genannten Grundkörpern ausgehend eine gute Interpretationsmöglichkeit für die spektroskopi-

schen Resultate bei den untersuchten Verbindungen. Bei den Dinaphthochinonen tritt ein bathochromer Effekt gegenüber dem Diphenochinon ein, der auf der Mesomeriemöglichkeit beruht, die unten skizziert ist.



Daher absorbiert das Dinaphthochinon längerwellig als das Diphenochinon bei 21 200 cm^{-1} (10).

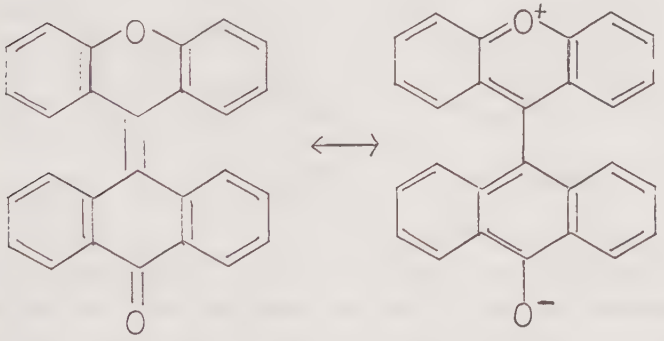
Ein noch weiter gehender Bindungsausgleich kann bei Form B des Dehydrodianthrons stattfinden, wenn dieses Konformationsisomere eine Konjugation über die zentrale Doppelbindung hinweg ermöglicht:



So liegt auch der längstwellige Übergang bei dieser Verbindung bei 15 200 cm^{-1}.

In der besprochenen Reihe Diphenochinon, Dinaphthochinon und Dehydrodianthron Form B wirkte der ankondensierte Benzolring bei den mesomeren Grenzstrukturen als Donator. Er kann jedoch auch als Elektronenacceptor dienen. Das ist bei der analogen Reihe 4,4'-Dehydrodipyran(4,4'), Flavon und Dixanthylen der Fall. Der Grundkörper ist allerdings bisher nicht bekannt. Die längstwelligen Maxima liegen bei der Form B des Dixanthylens bei 15 700 cm^{-1} und bei den Flavonen bei 22 000 cm^{-1}.

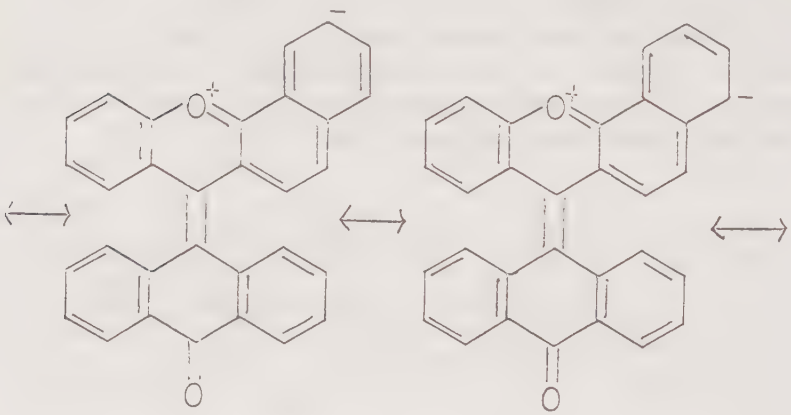
Besonders langwellig ist nun das erste Absorptionsmaximum der Form B des Xanthylenanthrons bei 13 000 cm^{-1}. Dies ist auch zu erwarten, da das Xanthylenanthron entsprechend dem γ-Pyron eine gute Mesomeriemöglichkeit auch ohne Beteiligung der ankondensierten Benzolringe hat:



Dazu kommen noch die Grenzstrukturen unter Beteiligung der Benzolringe, so daß das Xanthylenanthron unter den angeführten Verbindungen eine in der Mesomerie bevorzugte Stellung einnimmt, wie es in dem sehr langwelligen Übergang der Form B zum Ausdruck kommt.

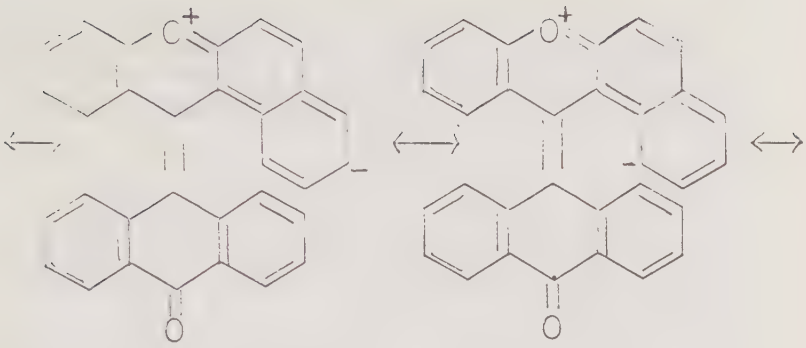
Beim Xanthylenanthron mit seinem gut ausgebildeten π -Elektronensystem ist die Einführung weiterer Substituenten von großem Einfluß auf die Lage der Mesomerie und damit natürlich auch auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums. Besonderen Einfluß verspricht hier die Einführung einer weiteren Benzogruppierung. Betrachtet man die untersuchten Benzoderivate des Xanthylenanthrons, so kommt man zu folgenden Ergebnissen:

1. 3,4-Benzoxanthylenanthron VII könnte neben den Grenzstrukturen, die auch das Xanthylenanthron bilden kann, weitere Grenzstrukturen wie folgt bilden:

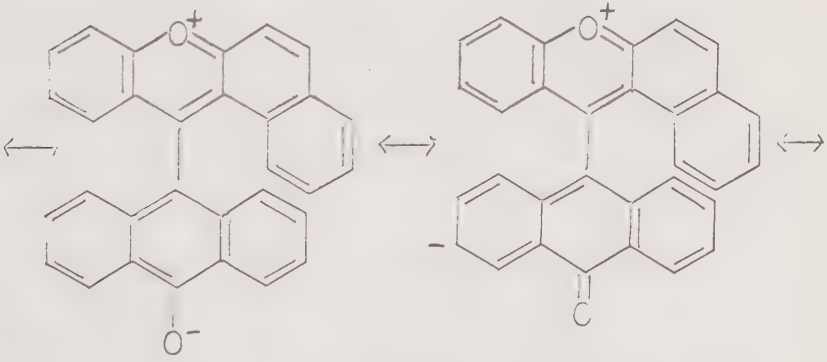


Solche Grenzstrukturen sind vor allem wegen des geringen Abstandes der getrennten Ladungen nur wenig am Zustand des Moleküls beteiligt. Die Substitution hat daher nur einen geringen Einfluß. Das Absorptionsmaximum der Form B liegt fast unverändert gegenüber dem Xanthylenanthron bei 13 000 cm^{-1}.

2. 1,2-Benzoxanthylenanthron VIII. Es bildet gegenüber dem Xanthylenanthron weitere polare Grenzstrukturen wie folgt:



Diese Grenzstrukturen liegen in Konkurrenz zu den Grenzstrukturen, die die negative Ladung in der unteren Molekülhälfte haben:

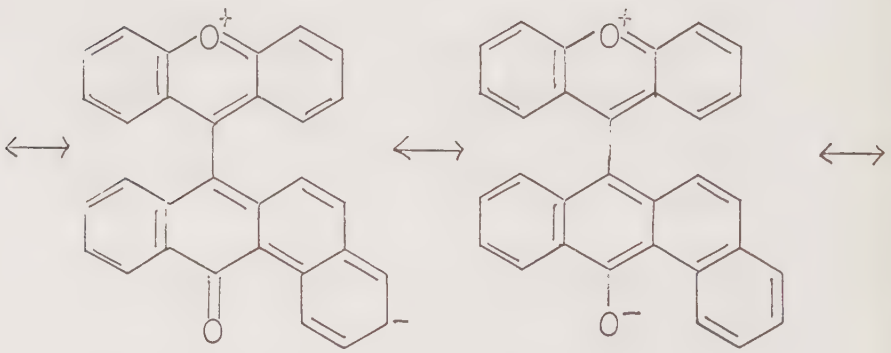


Dadurch tritt eine geringere Beteiligung dieser Grenzstrukturen ein und die Konjugation von der Sauerstoffbrücke über die zentrale Doppelbindung zur Ketogruppe wird schlechter. Der Übergang wird erwartungsgemäß kürzerwellig, er liegt bei 14 400 cm^{-1} gegenüber 13 000 cm^{-1} beim Xanthylenanthron.

3. 1,2;7,8-Dibenzoxanthylenanthron XI. Hierfür gilt dasselbe wie beim 1,2-Benzoxanthylenanthron noch verstärkt, da weitere Grenzstrukturen wie die dort beschriebenen möglich sind. Der längstwellige Übergang hat das Absorptionsmaximum bei 14 750 cm^{-1}.

4. Xanthylen-1,2-benzanthron IX. Die weiteren polaren Grenzstrukturen sind aus den Gründen, wie beim 1,2-Benzoxanthylen beschrieben und dazuhin noch wegen der sterischen Hinderung und dem deswegen erfolgenden "Herausdrehen" aus der Ebene der -Elektronen wenig am Zustand des Moleküls beteiligt. Der Übergang verschiebt sich gegenüber dem des Xanthylenanthrons nicht wesentlich. Er liegt bei 13 300 cm^{-1}.

5. Xanthylen-3,4-benzanthron X. Hier ergeben sich die besten Bedingungen für eine Konjugation über das ganze Molekül hinweg:

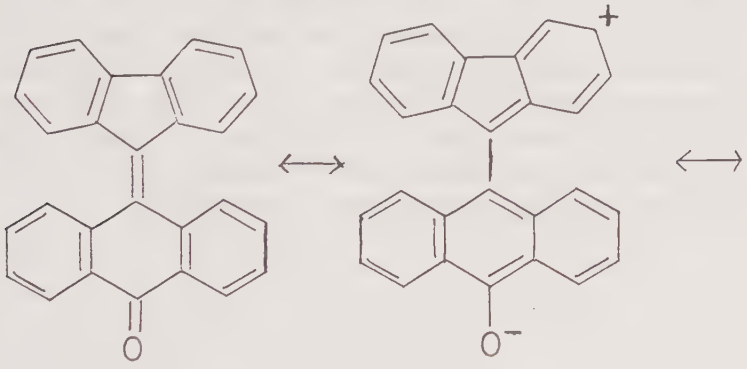


Daher ist das erste Absorptionsmaximum der Form B beim Xanthylen-3,4-benzanthron gegenüber dem Xanthylenanthron weit nach langen Wellen verschoben. Er liegt bei 11 800 cm^{-1} und ist damit der längstwellige Übergang, der in dieser Verbindungsklasse beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Substituenten am Xanthylenanthron signifikante Veränderungen der Bandenlage bei der Form B hervorrufen, die mit der Vorstellung einer Mesomeriemöglichkeit über das ganze Molekül hinweg bei Form B sehr gut in Einklang zu bringen sind.

Die Spektren der Form A bleiben von Substituenten dagegen fast ganz unbeeinflußt. So betragen die Verschiebungen des 1. Absorptionsmaximums der Form A in keinem Fall mehr als 400 cm^{-1}. Daraus läßt sich schließen, daß es sich hier um ein System von wenig gekoppelten Chromophoren handelt. Das steht in gutem Einklang mit der röntgenographisch erwiesenen stark gefalteten Konformation der Form A.

Beim Dibiphenylenäthylen XIII ist offensichtlich nur eine Konformation möglich. Sie hat ein Absorptionsmaximum bei 22 000 cm^{-1}, was eine verdrillte Form wahrscheinlich macht. Ein Bindungsausgleich wie bei den oben geschilderten Verbindungen ist nicht zu erwarten, da das Molekül keine Heteroatome mit hoher Elektronegativität oder starke Elektronendonatoren hat. Anders liegen die Verhältnisse beim Fluorenylenanthron. Es könnte dieselben Mesomerieerscheinungen wie das Dehydrodianthron zeigen:



Die Zahl der möglichen Grenzstrukturen ist allerdings kleiner als beim Dehydrodianthron. Das Molekül scheint in der Form B vorzuliegen. Darauf deutet die langwellige Absorptionsbande bei 18 200 cm^{-1} hin.

Aus den Messungen ergibt sich also folgendes:

1. Die Form A ist bei den untersuchten Verbindungen gefaltet. Ihr Absorptionsspektrum entspricht der Absorption kleinerer in ihr enthaltener Gruppen. Diesem Ergebnis entspricht die durch röntgenographische Messungen ermittelte Konformation der Form A im Kristall. Sie bleibt in Lösung erhalten.

2. Die Form B hat eine Konformation, die einen weitgehenden Bindungsausgleich über das ganze Molekül ermöglicht. Diese Konjugation kann beim Xanthylenanthron durch geeignete Substituenten in großem Maße beeinflußt werden. Diesen Ergebnissen entspricht die für die Form B vorgeschlagene Konformation (22).

3. Das Fluorenylenanthron XIV scheint nur in der Form B mit einer Absorptionsbande bei 18 200 cm^{-1} existent zu sein. Daher ist auch weder Photochromie und Thermochromie bei dieser Verbindung nachweisbar.

4. Beim Dibiphenylenäthylen XIII ist nur eine Konformation möglich. Sie hat ein Absorptionsmaximum bei 22 000 cm^{-1}. Dies macht eine verdrillte Form wahrscheinlich. Ein Bindungsausgleich, wie er für die Dehydrodianthrone, die Xanthylenanthrone und das Dixanthylen formuliert wurde, ist bei Dibiphenylenäthylen nicht möglich, da diese Verbindung keine Heteroatome mit hoher Elektronegativität noch starke Elektronendonatoren enthält.

F. ZUSAMMENFASSUNG

Um eine gründliche Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften substituierter Xanthylenanthrone zu ermöglichen, werden zunächst die vier verschiedenen Benzoxanthylenanthrone, 1,2-Benzoxanthylenanthron, 3,4-Benzoxanthylenanthron, Xanthylen-1,2-benzanthron und Xanthylen-3,4-benzanthron synthetisiert. Das gelang nach Abwandlung eines Syntheseweges zur Darstellung des Xanthylenanthrons. Diese Synthese wird übertragen zur Darstellung eines Dixanthylens, das aus zwei verschiedenen Xanthenderivaten zusammengesetzt ist.

Die spektroskopische Untersuchung der Benzoxanthylenanthrone zeigt eine überraschend große Abhängigkeit der Absorptionsbanden der Form B von den eingeführten Substituenten, während das Spektrum der Form A fast unverändert bleibt. Dies beweist zusammen mit dem Nachweis der Photochromie des 3,4;5,6-Dibenzoxanthylenanthrons, die Richtigkeit einer früher vermuteten Theorie über die Vorgänge bei der Photochromie, der Thermochromie und der Piezochromie.

Weitere Untersuchungen am Dibiphenylenäthylen und am Fluorenylenanthron unterstützen die Messungen und Ergebnisse an den thermochromen Äthylenen.

G. LITERATURVERZEICHNIS

1) M.R.Padova, Compt.rend. 143, 122 (1906)

2) A.Schönberg und O.Schütz, Chem.Ber. 61, 478 (1928)

3) A.Schönberg et al., J.Chem.Soc. 1946, 442

4) A.Schönberg und S.Nickel, Chem.Ber. 64, 2323 (1931)

5) E.D.Bergmann und H.Corte, Chem.Ber. 66, 247 (1933)

6) W.T.Grubb und G.B.Kistiakowsky, J.Am.Chem.Soc. 72, 419 (1950)

7) G.Kortüm, W.Theilacker und G.Friedheim, Chem.Ber. 83, 508 (1950)

8) H.Brockmann und H.Mühlmann, Chem.Ber. 82, 348 (1949)

9) E.D.Bergmann et al., Bull.Soc.Chim.France 17, 1084 (1950)

10) G.Kortüm, Z.Angew.Chemie 70, 14 (1958)

11) G.Kortüm und G.Bayer, Ber.Bunsenges.physik.Chemie 67, 24 (1963)

12) J.H.Day, Chemical Reviews 63, 65 (1963)

13) J.F.D.Mills und S.C.Nyburg, J.Chem.Soc. 1963, 308 u. 927

14) E.Harnik und G.M.J.Schmidt, J.Chem.Soc. 1954, 3295

15) Y.Hirshberg und E.J.Fischer, J.Chem.Soc. 1953, 629

16) J.R.Huber, U.Wild und Hs.H.Günthard, Helv.Chim.Acta 50, 589 (1967)

17) J.R.Huber, U.Wild und Hs.H.Günthard, Helv.Chim.Acta 50, 841 (1967)

18) Z.R.Grabowski und M.S.Balasiewicz, Trans.Farad.Soc. 64, 3346 (1968)

19) Z.R.Grabowski und M.S.Balasiewicz, Disc.Farad.Soc. 45, 145 (1968)

20) A.Schönberg und K.Junghans, Chem.Ber. 98, 2539 (1965)

21) W.Zoller, Diplomarbeit Tübingen 1966

22) G.Kortüm und W.Zoller, Chem.Ber. 100, 280 (1967)

23) P.Krieg, Diplomarbeit Tübingen 1968

24) G.Kortüm und P.Krieg, Chem.Ber. 1969 im Druck

25) Ismail und El-Shafei, J.Chem.Soc. 1957, 3393

26) G.Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Auflage, Berlin 1962
G.Kortüm und H.Bach, Spectrochimica Acta 21, 1117 (1965)

27) G.Kortüm, W.Theilacker et al., Chem.Ber. 89, 1578 (1956)

28) Buu-Hoi, J.Org.Chem. 16, 1633 (1951)

29) Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, 4.Auflage, Bd.VI/4 S.244

30) Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, 4.Aufl., Bd.VI/4, S.223

31) Seger und Stegemeyer, Vortrag bei der Jahrestagung der Bunsengesellschaft in Augsburg 1968.

LEBENSLAUF

Am 24. September 1938 wurde ich als Sohn des Essigfabrikanten Anton Karl Zoller und seiner Frau Maria, geb. Fundel, in Ehingen/Donau geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Ehingen war ich Schüler des altsprachlichen Gymnasiums in Ehingen. Dort legte ich im Frühjahr 1959 die Reifeprüfung ab.

Mein Chemiestudium begann ich im Sommersemester 1959 an der Universität Tübingen. Durch den Tod meines Vaters war ich im Februar 1962 gezwungen, das Studium für etwa ein Jahr zu unterbrechen. Die mündliche Diplomhauptprüfung legte ich im Juli 1965 ab. Bis Juli 1966 arbeitete ich dann im Institut für Physikalische Chemie bei Professor Dr. G. Kortüm an meiner Diplomarbeit. Vom 1. September 1966 bis 31. März 1969 arbeitete ich in diesem Institut an meiner Doktorarbeit "Untersuchungen zur Thermochromie und Photochromie des Dehydrodianthrons, Xanthylenanthrons und des Dixanthylens". Am 1.8.1967 wurde ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten beauftragt.

Seit dem 29. November 1968 bin ich mit Irmgard Zoller, geb. Nöring, verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

E.Bayer, Brodersen, Bues, Hanack, Hellmann, Kortüm, Krüger, Mauser, E.Müller, Opitz, Rieker, Rüdorff, Rundel, Schweizer, Suhr.

Druckbüro Frau Elly HUTH, 74 Tübingen